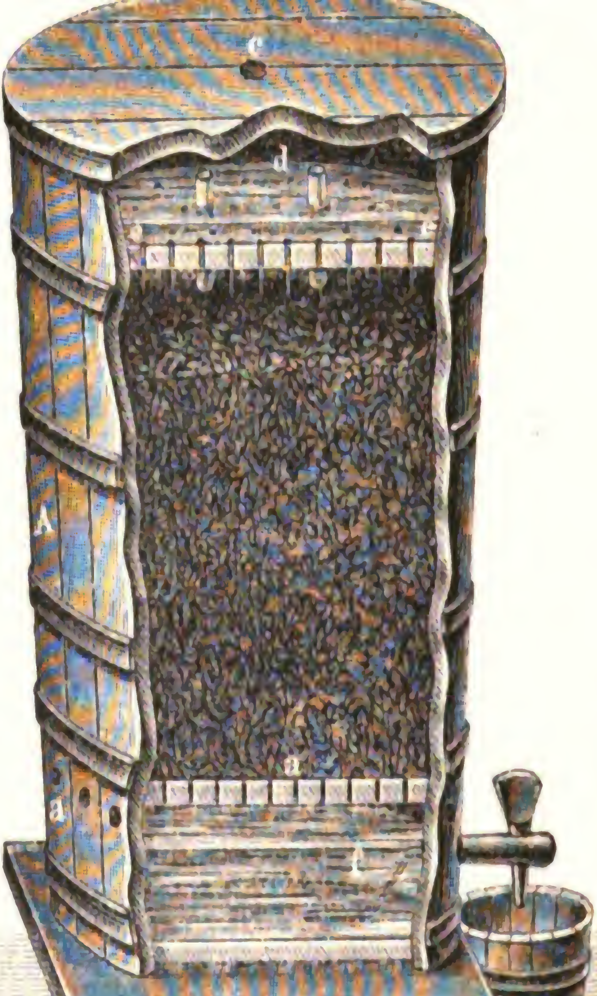


Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie

Ernst Albert Schmidt

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

Holzstiche

aus dem xylographischen Atelier

von Friedrich Vieweg und Sohn

in Braunschweig.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. ERNST SCHMIDT,

GEH. REGIERUNGSRATH,

O. PROFESSOR DER PHARMACEUTISCHEN CHEMIE UND DIRECTOR DES PHARMACEUTISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT MARBURG.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

DRITTE VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 109 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1896.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Bei der Abfassung der vorliegenden dritten Auflage dieses Lehrbuches sind an dem Plane, welcher der ersten und zweiten Auflage desselben als Basis diente, keine Aenderungen vorgenommen worden. Dagegen war ich bemüht, das Werk nach Theorie und Praxis dadurch auf den neuesten Standpunkt der Wissenschaft zu stellen, dass ich die Errungenschaften der theoretischen Chemie gebührend berücksichtigte und zugleich auch mein Augenmerk auf praktische Neuerungen und Verbesserungen richtete, welche durch die Technik, durch die beim Unterricht im Laboratorium gesammelten Erfahrungen, sowie durch das Erscheinen der dritten Ausgabe des Deutschen Arzneibuches und seines Nachtrages eingetreten sind. Auch der grossen Zahl von neueren Arzneimitteln, welche in den letzten Jahren durch ihre, häufig allerdings nur rasch vorübergehende therapeutische Anwendung die Aufmerksamkeit des Praktikers auf sich lenkten, ist bei dieser vorliegenden Neubearbeitung nach Möglichkeit gedacht worden. Das Gleiche gilt von den Methoden der Untersuchung und Werthschätzung der Arzneimittel, mit Einschluss der Rohmaterialien und der galenischen Präparate, der Prüfung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der forensisch-chemischen Analyse.

Bei dem lawinenartigen Anwachsen, welches gerade das Gebiet der organischen Chemie von Jahr zu Jahr mehr zu verzeichnen hat, musste naturgemäss auch eine Vergrösserung des Umfanges des Werkes eintreten. Dieselbe hat jedoch nicht in dem Maasse stattgefunden, dass hierdurch die Uebersichtlichkeit des Ganzen in irgend welcher Weise beeinflusst wird, um so weniger, als im Texte das Allgemeine durch grösseren, das Specielle durch kleineren Druck markirt ist.

Vorwort zur dritten Auflage.

Herrn Prof. Dr. A. Partheil, Herrn Dr. W. Goehlich, Herrn Dr. J. Gadamer und Herrn Fr. Otto Groos bin ich für die freundliche Mitwirkung bei der Correctur des Druckes, Herrn Prof. Dr. A. Partheil auch für die Aufstellung des Registers zu bestem Danke verpflichtet.

Möge auch die dritte Auflage dieses Buches bei den Herren Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurtheilung finden, und möge dieselbe, trotz der Mängel, welche sich vielleicht bei der Benutzung herausstellen, speciell der Pharmacie den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bemüht war.

Pharmaceutisch-chemisches Institut der
Universität Marburg, Juni 1896.

Der Verfasser.

INHALT DES ZWEITEN BANDES.

I. Allgemeiner Theil.

II. Specieller Theil.

Berichtigungen*).

Seite 80, Zeile 6 von unten lies C^3H^6 statt C^3H^5.

Seite 175, Zeile 5 von oben lies $\frac{CH^3}{CH^3}>C=CH^2$ statt $\frac{CH^3}{CH^3}>CH=CH^2$.

Seite 179, Zeile 17 von oben lies $CH^3 . OH$ statt $CH^3 . CH$.

Seite 251, Zeile 1 von unten lies $CH^3—C(OH)^3$ statt $CH^3—CH(OH)^3$.

Seite 261, Zeile 3 von unten lies $C^5H^{10}O^5$ statt $C^6H^{10}O^5$.

Seite 347, Zeile 7 von unten lies $C^2H^3KO^2$ statt $C^3H^3KO^2$.

Seite 366, Zeile 8 von oben lies $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O . C^2H^3O)^4\end{cases}$ statt $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(H . C^2H^3O)^4\end{cases}$.

---

*) Nach freundlicher Mittheilung von Herrn F. O. Groos.

I.

ALLGEMEINER THEIL.

A. Einleitung.

Die organische Chemie oder die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, welche in ihrer Anwendung auf dem Gebiete der Pharmacie und Medicin in diesem Bande eine eingehende Erörterung finden soll, ist eine unserer jüngsten Wissenschaften, indem ihre Entwickelung fast ausschliesslich diesem Jahrhundert angehört. Zwar kannte man auch in früheren Jahrhunderten eine Anzahl von Verbindungen, welche man nach ihrer Abstammung aus dem Thier- und Pflanzenreiche als organische bezeichnete, jedoch war die Bedeutung, die man jener Bezeichnung zu Grunde legte, eine wesentlich andere, als dies gegenwärtig der Fall ist, wo die fortschreitende Wissenschaft die mannigfachen Unterschiede, welche die älteren Forscher zwischen anorganischen und organischen Körpern aufstellten, als haltlos erwiesen hat.

Die Ansichten, welche die Chemiker am Ende des vorigen und noch am Anfange dieses Jahrhunderts über die Natur der organischen Verbindungen und über die vermeintlichen Unterschiede derselben von den anorganischen Körpern aufstellten, sind ausserordentlich mannigfaltiger und dabei einander sehr widersprechender Natur. Während z. B. die Einen glaubten, in dem Vorkommen der anorganischen Verbindungen in dem Mineralreiche und in der Abstammung der organischen Körper aus dem Thier- und Pflanzenreiche einen durchgreifenden Unterschied zwischen diesen beiden Körperclassen zu beobachten, suchten Andere unterscheidende Merkmale zwischen den anorganischen und den organischen Substanzen in der Art und der Anzahl der Elemente zu finden, welche diese Verbindungen zusammensetzen, oder in der einfacheren, bezüglich complicirteren Bindung und Gruppirung derselben. So verschiedenartig indessen die Ansichten der Chemiker in dieser Beziehung auch waren, und so widersprechend häufig auch die Annahmen derselben in Betreff

der vermeintlichen Unterschiede zwischen den anorganischen und den organischen Verbindungen lauteten, so machte sich doch bei der überwiegenden Mehrzahl der Forscher der damaligen Zeit die Meinung geltend, dass die organischen Körper durch eine besondere, ausschliesslich dem lebenden Organismus innewohnende, räthselhafte Kraft, „die Lebenskraft“, gebildet und zusammengehalten würden. Hielt man auch die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass man diese, durch die Lebenskraft erzeugten organischen Verbindungen durch Einwirkung anorganischer Agentien modificiren und dieselben zum Theil in neue Verbindungen umwandeln könne, so galt doch die künstliche Darstellung organischer Substanzen aus anorganischem Materiale, namentlich aus den Elementen — die Synthese derselben — für ebenso unerreichbar, als die Nachahmung jener in der lebenden Natur obwaltenden Lebenskraft.

Auf Grundlage letzterer Anschauungen definirte Berzelius noch im Jahre 1827 die organische Chemie als „die Chemie der Pflanzen- und Thiersubstanzen, oder der Körper, die unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden“, — eine Definition, welche später nur insofern eine Erweiterung erfuhr, als man den organischen Verbindungen auch noch diejenigen Körper zuzählte, welche aus jenen Pflanzen- und Thiersubstanzen durch chemische Umsetzungen erhalten werden können.

Letztere Ansichten über die Natur der organischen Verbindungen wurden hinfällig, als es Wöhler im Jahre 1828 gelang, den Harnstoff, welcher bis dahin nur als das Ausscheidungsproduct des im thierischen Organismus sich vollziehenden Stoffwechsels bekannt war, ohne Mitwirkung des Organismus, nur aus anorganischem Materiale, und zwar auf rein chemischem Wege, künstlich darzustellen. Da dieser künstliche, ohne jedwede Mitwirkung jener vermeintlichen Lebenskraft erzeugte Harnstoff in allen seinen Eigenschaften genau mit dem Producte übereinstimmte, welches der thierische Organismus durch den Harn ausscheidet, so konnte wohl von einem Unterschiede der Kräfte, welche zur Bildung von anorganischen und zur Erzeugung von organischen Substanzen erforderlich sind, nicht gut mehr die Rede sein.

Nach jener epochemachenden ersten künstlichen Darstellung — Synthese — einer organischen Verbindung ist eine so grosse Zahl organischer Körper, fester sowohl, als auch flüssiger, krystallisirter wie amorpher, aus anorganischen Stoffen, bezüglich aus den Elementen künstlich dargestellt worden, dass es wohl keinem Zweifel mehr unterliegt, dass die Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs, ebenso wie die organischen Körper überhaupt, nicht allein dieselben Elemente enthalten, wie die Verbindungen der leblosen Natur, sondern dass auch die organischen Verbindungen denselben Gesetzen gehorchen, welche den Bildungen und Umsetzungen der anorganischen Körper als Grundlage dienen.

Obschon man sich nach jener ersten Synthese bemühte, neue Unterscheidungsmerkmale aufzufinden zwischen den Verbindungen der Mineral-

chemie, oder den sogenannten anorganischen Stoffen, und den Pflanzen- und Thiersubstanzen, oder den sogenannten organischen Stoffen, so brach sich doch schliesslich die Ansicht vollständig Bahn, dass das anscheinend verschiedene Verhalten, welches die organischen Verbindungen im Vergleiche mit den anorganischen zeigen, nur auf die Natur desjenigen Elementes zurückzuführen ist, als dessen Verbindungen die organischen Stoffe lediglich zu betrachten sind, nämlich des Kohlenstoffs. Man ist daher übereingekommen, unter Beibehaltung jener althergebrachten Bezeichnung, nur die Verbindungen des Kohlenstoffs zum Gegenstande der organischen Chemie zu machen und letztere somit einfach als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu definiren. Nach dieser modernen Auffassung macht somit die organische Chemie nur einen integrirenden Theil der allgemeinen Chemie aus, welcher bei einem streng systematischen Verfahren innerhalb der letzteren, und zwar naturgemäss beim Kohlenstoff, abgehandelt werden müsste. Da jedoch die Zahl der Kohlenstoffverbindungen einestheils, im Vergleiche mit den Verbindungen der übrigen Elemente, eine ausserordentlich grosse ist, anderentheils die Kenntniss dieser Kohlenstoffverbindungen bereits einen solchen Grad von Vollkommenheit erreicht hat, dass sie die der Verbindungen der übrigen Grundstoffe bei Weitem übertrifft, so pflegt man auch gegenwärtig noch im Interesse der Uebersichtlichkeit und zur Erleichterung des Studiums das Gebiet der allgemeinen Chemie in zwei Theile zu theilen, nämlich:

a) einen anorganischen Theil, in welchem der Kohlenstoff selbst, die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen desselben, sowie die übrigen bis jetzt bekannten Elemente und die sich davon ableitenden Verbindungen eine Betrachtung finden (vergl. I. anorgan. Theil, S. 3), und

b) einen organischen Theil, welcher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen, mit traditioneller Annahme des Kohlenstoffs selbst und der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen desselben, die sich von den sogenannten anorganischen Verbindungen nur gezwungen trennen lassen, umfasst.

Wenn somit die organische Chemie als die Lehre von den Verbindungen des Kohlenstoffs, wie bereits erwähnt, nur einen Theil der allgemeinen Chemie ausmacht, so hat dieselbe naturgemäss nichts zu thun mit dem Studium der chemischen Vorgänge in dem lebenden Organismus des Thieres oder der Pflanze, oder mit der Erforschung der hierdurch bedingten Lebensprocesse innerhalb desselben. Dieses Studium bildet den Gegenstand der physiologischen Chemie, welche ihrerseits wieder, je nachdem sie sich mit der Verfolgung der chemischen Metamorphosen des Stoffes in dem lebenden Organismus des Thieres oder der Pflanze beschäftigt, in Thierchemie oder Zoochemie, und in Pflanzenchemie oder Phytochemie zerfällt.

B. Allgemeine chemische Beziehungen der organischen Verbindungen.

Bestandtheile der organischen Verbindungen.

Der wesentlichste und charakteristischste Bestandtheil aller organischen Verbindungen ist gemäss obiger Definition der Kohlenstoff. Neben Kohlenstoff enthalten alle natürlich vorkommenden, ebenso auch der überwiegend grösste Theil der künstlich dargestellten organischen Verbindungen, als weiteren Bestandtheil Wasserstoff. Viele organische Körper enthalten ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, andere nicht minder zahlreiche auch Stickstoff, und wieder andere auch Schwefel und Phosphor. Da diese sechs Elemente „Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor" besonders in den organischen Verbindungen vorkommen, welche durch den Organismus des Thieres oder der Pflanze gebildet werden, so bezeichnete man dieselben früher als organische Elemente im engeren Sinne. Die fortschreitende Wissenschaft hat jedoch gezeigt, dass nicht allein in den in der Natur erzeugten Thier- und Pflanzenstoffen neben jenen sechs Elementen auch noch andere Grundstoffe vorkommen, sondern dass in den auf künstlichem Wege dargestellten organischen Verbindungen sogar ein jedes der bis jetzt bekannten Elemente als integrirender Bestandtheil fungiren kann. Der Begriff der organischen Elemente im engeren Sinne ist somit nach der modernen Anschauungsweise hinfällig geworden.

Setzt sich eine organische Verbindung nur aus zwei Arten von Elementen zusammen, so bezeichnet man dieselbe als eine binäre, sind in derselben dagegen drei, vier oder fünf Arten von Grundstoffen mit einander verbunden, so bezeichnet man sie als ternär, quaternär oder quintär.

Analyse organischer Verbindungen.

Da die überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, so kann es bei dieser Gleichartigkeit der Elementarbestandtheile kaum überraschen, dass jene Verbindungen nur in seltenen Fällen sich durch Reactionen auszeichnen, vermöge deren schon auf qualitativem Wege ihre Natur und Zusammensetzung erkannt werden kann. Behufs Ermittelung der Natur und der Zusammensetzung einer organischen Verbindung bedarf es daher in den meisten Fällen einer vollständigen quantitativen Bestimmung der Einzelbestandtheile. Die Methoden der organischen

Analyse weichen von denen der Analyse der Mineralsubstanzen mehrfach ab, man hat daher die Methode der quantitativen Bestimmung, besonders des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs in organischen Stoffen, als **organische Elementaranalyse** bezeichnet, da letztere es sich zur Aufgabe macht, die organischen Verbindungen hierbei in diejenigen Elemente zu zerlegen, welche sie zusammensetzen, um letztere dann in geeigneter Form zur Wägung zu bringen.

Auch bei der Ausführung organischer Analysen hat, ebenso wie bei derjenigen der Mineralanalysen, der quantitativen Bestimmung stets eine genaue qualitative Ermittelung der Einzelbestandtheile vorherzugehen.

Im Nachstehenden mögen nur die allgemeinen Principien, auf denen sowohl die qualitative, als auch die quantitative Analyse organischer Verbindungen basirt, eine kurze Erläuterung finden, ohne dabei auf die Details der betreffenden Methoden, welche den Gegenstand der grösseren Lehrbücher der analytischen Chemie, bezüglich Aufgaben des praktischen Unterrichts im Laboratorium bilden, näher einzugehen.

1. Qualitative Analyse.

a) **Prüfung auf Kohlenstoff.** Der Kohlenstoffgehalt der meisten organischen Verbindungen kennzeichnet sich zunächst dadurch, dass dieselben in Folge des Gehaltes an diesem Elemente brennbar sind. Findet die Verbrennung der organischen Verbindungen bei genügendem Zutritt von Sauerstoff statt, so verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäureanhydrid. Mangelt es dagegen hierbei an Sauerstoff, oder ist die obwaltende Temperatur keine genügend hohe, so ist die Verbrennung nur eine unvollständige, und findet in Folge dessen eine Schwärzung durch ausgeschiedene Kohle statt. Letztere Eigenschaft zeigen jedoch nur die nicht flüchtigen organischen Verbindungen, wogegen die flüchtigen oder die gasförmigen organischen Körper beim einfachen Erhitzen keine Schwärzung erleiden. Bei letzteren Verbindungen lässt sich meist eine Abscheidung von Kohle herbeiführen, wenn man dieselben durch ein glühendes Rohr leitet oder sie in geschlossenen Gefässen auf hohe Temperatur erhitzt.

Mischt man organische Verbindungen mit Kupferoxyd oder mit anderen Substanzen, welche leicht Sauerstoff abgeben (Quecksilberoxyd, Bleichromat, Kaliumchlorat), und erhitzt das Gemenge in einem Glasrohre zum Glühen, so entwickelt sich in Folge des Kohlenstoffgehaltes, ohne Ausnahme, aus denselben Kohlensäureanhydrid, welches leicht als solches durch Einleiten in Kalk- oder Barytwasser erkannt werden kann (vergl. I. anorgan. Theil, S. 444).

b) **Prüfung auf Wasserstoff.** Der Wasserstoffgehalt der organischen Verbindungen giebt sich stets dadurch zu erkennen, dass dieselben im vollkommen trockenen Zustande, beim Glühen mit trockenem Kupferoxyd, Wasserdämpfe entwickeln, welche sich an den kälteren Theilen der hierbei benutzten Apparate als Wasser in Tropfen absetzen.

c) **Prüfung auf Sauerstoff.** Der Gehalt an Sauerstoff lässt sich in den überwiegend meisten organischen Verbindungen nicht direct auf qualitativem Wege nachweisen, sondern kann nur indirect durch die quantitative Bestimmung aller übrigen, gleichzeitig vorhandenen Elemente erschlossen werden.

d) Prüfung auf Stickstoff. Einzelne stickstoffhaltige organische Verbindungen liefern beim Erhitzen oder beim Verbrennen, unter Entwickelung von Ammoniak, den Geruch nach verbranntem Horn. Die Entwickelung von Ammoniak tritt in noch stärkerem Maasse auf, wenn man die zu prüfenden stickstoffhaltigen Substanzen, gemischt mit Natronhydrat oder zweckmässiger mit Natronkalk (einem innigen Gemenge von Aetznatron und Calciumhydroxyd, siehe S. 12), in einem Reagensglase glüht.

Ist der Stickstoffgehalt der zu prüfenden organischen Substanz nur ein geringer, oder ist der Stickstoff in Gestalt der sogenannten Nitrogruppe: NO^2, darin vorhanden, so weist man denselben in empfindlicherer und sicherer Weise durch folgendes allgemein anwendbare Verfahren nach: Man mischt eine kleine Probe der zu prüfenden organischen Substanz in einem trockenen Reagensglase mit etwas metallischem Kalium oder Natrium und erhitzt das Gemenge zum schwachen Glühen. Nach Vollendung der meist unter schwacher Verpuffung eintretenden Reaction und nach dem vollständigen Verbrennen des angewendeten Kaliums oder Natriums zieht man die Masse mit Wasser aus, filtrirt die Lösung, digerirt dieselbe mit etwas Eisenoxydulsulfatlösung, fügt einige Tropfen Eisenchloridlösung und schliesslich Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zu. Nimmt die Mischung hierbei eine blaue Färbung an, oder scheidet sich aus derselben allmälig ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) ab, so ist hierdurch der Stickstoffgehalt der geprüften Substanz erwiesen.

Letztere Prüfungsmethode basirt auf der Bildung und dem Nachweise von Cyankalium oder Cyannatrium, welche entstehen, wenn stickstoffhaltige, organische Substanzen mit Kalium oder Natrium erhitzt werden.

e) Prüfung auf Schwefel. Ein Gehalt an Schwefel kann in vielen organischen Verbindungen dadurch nachgewiesen werden, dass man dieselben mit etwas schwefelfreiem Aetzkali auf einem Silberbleche oder auf einer Silbermünze erhitzt und schliesslich die Masse mit einem Tropfen Wasser befeuchtet. Bei Anwesenheit von Schwefel erleidet das Silber durch das gebildete Schwefelkalium eine Schwärzung (Schwefelsilber).

In noch sicherer Weise, als durch vorstehende Probe, wird der Schwefel in organischen Verbindungen erkannt, wenn man dieselben je mit der zweifachen Menge von reinem, wasserfreiem Natriumcarbonat und reinem Kaliumnitrat innig mischt und das Gemenge in einem Porcellan- oder Silbertiegel bis zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs glüht. Die Schmelze, welche bei Anwesenheit von Schwefel in dem Untersuchungsobjecte Alkalisulfat enthält, ist behufs Nachweis des letzteren alsdann in Wasser zu lösen, die Lösung mit Salzsäure anzusäuern und hierauf mit Chlorbaryum zu prüfen.

Der Schwefelgehalt kann in organischen Verbindungen meist auch durch Erhitzen derselben mit metallischem Kalium oder Natrium (s. d.) und Prüfung des filtrirten wässerigen Auszuges der erhaltenen Masse mit frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung: blau-violette Färbung, erkannt werden.

f) Prüfung auf Phosphor. Um Phosphor in organischen Verbindungen nachzuweisen, schmilzt man die zu prüfende Substanz, wie bei der Prüfung auf Schwefel, mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat. Hierbei wird der Phosphor in Alkaliphosphat übergeführt, welches in der wässerigen Lösung der Schmelze, nach dem Ansäuern derselben mit Salpetersäure, durch die geeigneten Reagentien nachzuweisen ist (vergl. I. anorgan. Theil, S. 337 und 338).

g) Prüfung auf Chlor, Brom, Jod. Das Chlor, Brom und Jod lässt sich in vielen organischen Verbindungen — den sogenannten Halogensubstitutionsproducten — nicht ohne Weiteres durch die gewöhnlichen Reagentien

nachweisen. Letzteres ist erst dann der Fall, wenn die organische Verbindung in geeigneter Weise zerstört und die Halogene dabei an ein Metall gebunden werden. Zu diesem Behufe mischt man die zu prüfende halogenhaltige organische Verbindung innig mit der acht- bis zehnfachen Menge chlorfreien, gebrannten Marmors oder chlorfreien, wasserfreien Natriumcarbonats und glüht das Gemenge einige Zeit. Der Glührückstand, welcher die Halogene gebunden an Calcium, bezüglich an Natrium enthält, ist in Salpetersäure zu lösen und die filtrirte Lösung alsdann mit Silbernitrat etc. zu prüfen.

Die Anwesenheit von Chlor, Brom oder Jod lässt sich in organischen Verbindungen auch derartig nachweisen, dass man eine Spur derselben mit etwas Kupferoxyd in Berührung bringt, welches sich an der Oese eines Platindrahtes befindet. Führt man alsdann den Platindraht in den Saum einer nicht leuchtenden Flamme ein, so erscheint derselbe vorübergehend blaugrün gefärbt, in Folge der Verflüchtigung von gebildetem Chlor-, Brom- oder Jodkupfer.

b) Prüfung auf andere Elemente. Der Nachweis anderer nicht flüchtiger unorganischer Substanzen geschieht in organischen Verbindungen meist durch Untersuchung des Rückstandes — der Asche —, welcher nach der Zerstörung der organischen Substanz durch Glühen verbleibt. Flüchtige Metalle (Quecksilber, Arsen) lassen sich in organischen Verbindungen nachweisen, indem man letztere in Glasröhren erhitzt oder sie im Sauerstoffstrome in Glasröhren verbrennt. In beiden Fällen setzt sich hierbei das flüchtige Metall, entweder als solches oder in Gestalt seiner Sauerstoffverbindung, an den kälteren Theilen des Glasrohres ab.

2. Quantitative Analyse.

a) Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes einer organischen Verbindung wird immer gleichzeitig in einer Operation ausgeführt. Zu diesem Zwecke verbrennt man in geeigneter Weise eine genau abgewogene Menge des Untersuchungsobjectes (0,2 bis 0,3 g), und führt hierdurch sämmt-

Fig. 1.

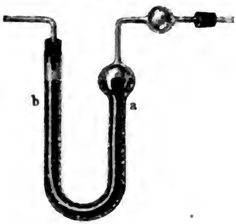
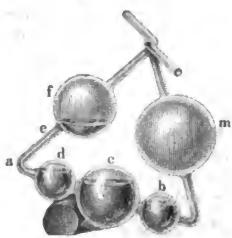


Fig. 2.



lichen Kohlenstoff in Kohlensäureanhydrid: CO^2, sämmtlichen Wasserstoff in Wasser: H^2O, über. Jedes dieser beiden Verbrennungsproducte wird alsdann in geeigneten, zuvor genau gewogenen Apparaten aufgefangen, gewogen und schliesslich aus den auf diese Weise ermittelten Gewichtsmengen von Kohlensäureanhydrid und Wasser die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs selbst berechnet.

Als Verbrennungsmittel wendet man bei der Elementaranalyse gewöhnlich Kupferoxyd an, welches bei Glühhitze leicht Sauerstoff abgiebt und in Folge dessen den Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Substanzen zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydirt. Enthält die zu analysirende organische Verbindung Chlor, Brom, Jod, Schwefel oder Phosphor, so benutzt man als Verbrennungsmittel, an Stelle von Kupferoxyd, Bleichromat.

Zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Wassers dient ein mit schwach geglühtem, porösem Chlorcalcium gefülltes Rohr — Chlorcalciumrohr —, welches gewöhnlich die durch Fig. 1 (a. v. S.) illustrirte Form besitzt. Zur Absorption des erzeugten Kohlensäureanhydrids findet starke Kalilauge (1 : 1,5), die sich meist in einem Liebig'schen Kugelapparate (Fig. 2 a. v. S.) befindet, Verwendung.

Die Verbrennung selbst gelangt in einem Rohre von schwer schmelzbarem Glase — Verbrennungsrohre —, welches eine Länge von 60 bis 70 cm, eine Weite von 1 bis 1,5 cm, und die durch Fig. 3 veranschaulichte Form hat, zur Ausführung.

Zur Analyse einer organischen Substanz füllt man das vollkommen trockene Verbrennungsrohr zunächst bis *c* (Fig. 3) mit einer etwa 10 cm

Fig. 3.

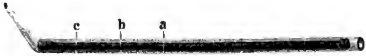
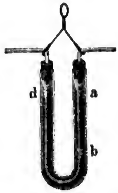


Fig. 4.

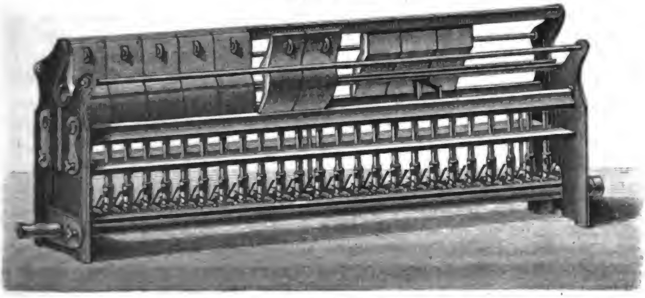


langen Schicht von gekörntem, frisch ausgeglühtem und im Exsiccator erkaltetem Kupferoxyde, schüttet alsdann auf diese Schicht bis *b* ein inniges, in einem trockenen Mörser bereitetes Gemisch der zu analysirenden, genau abgewogenen organischen Substanz mit trockenem, gepulvertem Kupferoxyde, hierauf folgt bis *a* das Kupferoxyd, welches zum Ausspülen des zur Mischung benutzten Mörsers diente, und schliesslich wird der Rest des Rohres, bis etwa 5 cm von der Mündung desselben, noch mit trockenem, gekörntem Kupferoxyde angefüllt. Nachdem weiter das Rohr mit einem Stopfen frisch ausgeglühten Asbestes lose verschlossen ist, passt man mittelst eines Kautschukstopfens den genau gewogenen Chlorcalciumapparat (Fig. 1) in die Mündung des Verbrennungsrohres ein, verbindet letzteren mittelst eines Kautschukrohres mit dem ebenfalls genau gewogenen, mit starker Kalilauge zum Theil gefüllten Kugelapparate (Fig. 2), und diesen noch mit einem gewogenen U-förmigen, mit geschmolzenem Aetzkali gefüllten Rohre (Fig. 4). Letzteres Rohr soll die geringen Mengen von Wasserdampf aufnehmen, welche mit der aus dem Verbrennungsrohre und den Absorptionsapparaten entweichenden Luft aus der Kalilauge entweichen. Dasselbe wird daher mit dem Kugelapparate zusammen gewogen und die beiderseitige Gewichtszunahme nach Beendigung der Verbrennung als Kohlensäureanhydrid in Rechnung gebracht.

Das in der angegebenen Weise hergerichtete Verbrennungsrohr wird alsdann in einem besonders construirten, durch Kohlen (Fig 8) oder durch Gas (Fig. 5) zu heizenden Ofen, von vorn nach hinten zu fortschreitend, bis zum schwachen Glühen erhitzt. Das Ende der Verbrennung erkennt man, nachdem die ganze Röhre einige Zeit zum schwachen Glühen erhitzt worden war, daran, dass keine Gasblasen mehr in den Kugelapparat eintreten, sondern die darin befindliche Kalilauge anfängt zurückzusteigen. Ist die Verbrennung beendigt,

so bricht man die hintere Spitze des Verbrennungsrohres ab und saugt einige Minuten lang trockene, kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, um das in dem Verbrennungsrohre noch zurückgebliebene Kohlensäureanhydrid in die Absorptionsapparate überzuführen. Die Analyse ist alsdann beendigt, und hat man nur den Chlorcalciumapparat und die Kaliapparate nach dem Erkalten

Fig. 5.



von Neuem zu wägen, um aus der Gewichtszunahme das gebildete Wasser und Kohlensäureanhydrid und hieraus durch Rechnung den Wasserstoff und Kohlenstoff selbst zu ermitteln.

Bei der Analyse schwer verbrennlicher, sehr kohlenstoffreicher organischer Substanzen ist es häufig erforderlich, dass am Schlusse der Operation zur vollständigen Verbrennung ein Sauerstoffstrom durch das Verbrennungsrohr geleitet wird.

Flüssige organische Verbindungen wägt man in dünnwandigen Glaskügelchen ab (siehe I. anorgan. Theil, S. 244) und bringt diese, nachdem man die Spitze derselben abgebrochen hat, in die Verbrennungsröhre zum Kupfer-

Fig. 6.



oxyd, womit letztere in etwa 10 cm langer Schicht beschickt ist, füllt dann das Rohr ganz mit Kupferoxyd und bewirkt schliesslich die Verbrennung wie bei den festen Substanzen.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper muss man in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres eine etwa 15 cm lange Schicht von blanken Kupferdrehspänen oder blankes, im trockenen Kohlenoxydstrome reducirtes Kupferdrahtnetz bringen, um die bei der Verbrennung etwa gebildeten Oxyde des Stickstoffs zu zersetzen.

An Stelle des im Vorstehenden beschriebenen Verfahrens der Elementaranalyse, welches das unsterbliche Verdienst Liebig's ist, wendet man jetzt häufig ein anderes, jedoch auf gleichem Principe beruhendes Verfahren an, bei dem die zu analysirenden Substanzen in einem beiderseitig offenen Rohre von etwa 85 cm Länge im Luft- und Sauerstoffstrome verbrannt werden. In letzterem Falle ist das Verbrennungsrohr zu $^1/_3$ bis $^1/_2$ mit gekörntem Kupferoxyd zwischen Stopfen von Asbest oder Kupferdrahtnetz beschickt. Vor der Analyse wird diese Kupferoxydschicht in einem trockenen, kohlensäurefreien

Luftstrome zum schwachen Glühen erhitzt, hierauf werden bei *a* (Fig. 6 a. v. S.) die Absorptionsapparate angefügt und sodann die im Schiffchen (*c*) befindliche Substanz in das Verbrennungsrohr von (*b*) aus eingeschoben. Die Verbrennung selbst gelangt in einem stetigen, langsamen Strome trockener, kohlensäurefreier Luft zur Ausführung. Gegen Ende derselben leitet man zur vollständigen Verbrennung der zu analysirenden Substanz Sauerstoff und schliesslich wieder Luft durch das Verbrennungsrohr. Ueber die Details der Elementaranalyse sind die Lehrbücher der analytischen Chemie zu befragen

Bezüglich der Anwendung von Platinmohr als Oxydationsmittel bei der Elementaranalyse sei auf F. Kopfer, Zeitschrift f. anal. Chemie, Bd. 17, S. 1, bezüglich der Elementaranalyse auf nassem Wege auf J. Messinger, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 21, S. 2910, verwiesen.

b) Bestimmung des Stickstoffs. Zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen sind zwei Methoden im Gebrauche. Entweder scheidet man den Stickstoff aus den zu analysirenden Verbindungen als solchen, d. h. im gasförmigen Zustande, ab, misst sein Volum und berechnet aus letzterem sein Gewicht — volumetrische oder Dumas'sche Methode —, oder man führt den Stickstoff in Ammoniak über, bestimmt dieses auf gewichts- oder maassanalytischem Wege und berechnet hieraus die Gewichtsmenge desselben — Methode von Will und Varrentrapp und Methode von Kjeldahl —. Das erstere Verfahren lässt sich auf alle stickstoffhaltigen Verbindungen anwenden, während das zweite, namentlich die Methode von Will-Varrentrapp, bisweilen nur ungenaue Resultate liefert. Letzteres findet besonders bei der Analyse von Verbindungen statt, welche den Stickstoff, in Verbindung mit Sauerstoff, in Gestalt der sogenannten Nitrogruppe: NO^2, enthalten.

α) Volumetrische oder Dumas'sche Methode.

Um den Stickstoff einer organischen Verbindung in gasförmigen Zustand überzuführen, verbrennt man dieselbe mittelst Kupferoxyds in einem Verbrennungsrohre, dessen vorderer Theil mit metallischem Kupfer gefüllt ist, unter Bedingungen, welche die Gegenwart der atmosphärischen Luft ausschliessen. Zu diesem Zwecke beschickt man ein etwa 1 m langes, an einem Ende rund zugeschmolzenes Verbrennungsrohr (Fig. 7) von *a* bis *b* mit gepulvertem Natriumbicarbonat oder mit Mangancarbonat, von *b* bis *c* mit gekörntem Kupferoxyd, von *c* bis *d* mit einem Gemische von gepulvertem Kupferoxyd mit dem abgewogenen Untersuchungsobjecte (0,3 bis 0,5 g), von *d* bis *e* mit gekörntem Kupferoxyd und schliesslich den Rest des Rohres von *e* bis *f* mit Kupferdrehspänen oder Kupferdrahtnetz.

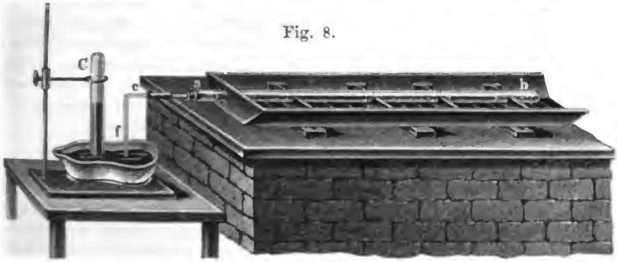
Fig. 7.



Das so vorgerichtete Verbrennungsrohr *a b* (Fig. 8) legt man hierauf in einen mit Kohlen (Fig. 8) oder mit Gas (Fig. 5) zu heizenden Verbrennungsofen, verschliesst es mit einem durchbohrten, mit einem Gasleitungsrohre versehenen Stopfen, verbindet letzteres mit dem rechtwinkelig gebogenen Rohre *cf* (Fig. 8) und taucht dieses in Quecksilber ein. Nachdem mit Hülfe von Kohlensäureanhydrid, welches durch Erhitzen eines Theiles des Natriumbicarbonats, bezüglich des an Stelle dessen angewendeten Mangancarbonats entwickelt wird, die in dem Verbrennungsapparate enthaltene Luft vollständig ausgetrieben ist,

bringt man die Mündung des Gasleitungsrohres unter ein mit Quecksilber gefülltes calibrirtes Rohr C, in dessen oberem Theile sich 50 bis 60 ccm concentrirter Kalilauge befinden, und beginnt alsdann die Verbrennung, indem

Fig. 8.



man das Verbrennungsrohr von vorn nach hinten zu fortschreitend zum schwachen Glühen erhitzt. Das in Folge der Verbrennung gebildete Kohlensäureanhydrid und der gebildete Wasserdampf werden von der in dem Rohre C befindlichen Kalilauge absorbirt, der Stickstoff dagegen sammelt sich über letzterer an. Ist die Verbrennung beendet, so führt man die in dem Verbrennungsrohre noch zurückgebliebenen Antheile von Stickstoffgas dadurch in das Messrohr C über, dass man aus dem noch unzersetzten Theile des Natriumbicarbonats oder des Mangancarbonats durch Erhitzen eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid herbeiführt.

Fig. 9.



Um das erzeugte Stickstoffgas zu messen, bringt man das Messrohr C, durch Quecksilber abgesperrt, in einen Cylinder mit destillirtem Wasser, lässt es darin einige Zeit stehen, bis das Gas und das absperrende Wasser die Temperatur des Zimmers angenommen haben, und liest hierauf die Gasmenge an der Cubikcentimetertheilung des Rohres ab, nachdem man letzteres so tief in das Wasser des Cylinders eingesenkt hat, dass das Niveau innerhalb und ausserhalb des Rohres gleich hoch steht. Das Gewicht des so dem Volum nach (V) ermittelten Stickstoffs ergiebt sich alsdann, unter Berücksichtigung der Temperatur (T), des Barometerstandes (B) und der Tension des Wasserdampfes (t), als

$$= \frac{V(B-t)}{760\,(1 + 0{,}003665 \times T)} \times 0{,}0012562 \text{ g.}$$

Vergleiche I. anorgan. Theil, S. 291.

Das Auffangen und das Messen des nach der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode ausgetriebenen Stickstoffs wird wesentlich vereinfacht, wenn man an Stelle des durch Quecksilber abgesperrten Messrohres C (Fig. 8) den Zulkowsky'schen oder den Schiff'schen Stickstoffauffangungsapparat benutzt. Bei dem Schiff'schen Apparate (Fig. 9) ist der untere Theil des Mess-

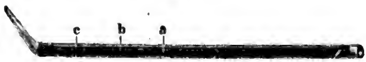
rohres *A* bis über das zur Aufnahme des entwickelten Stickstoffs bestimmte Ansatzrohr *a* mit Quecksilber, der übrige Theil desselben mit starker Kalilauge gefüllt. Ebenso ist das mittelst eines langen Kautschukschlauches bei *b* befestigte Gefäss *B* so weit mit Kalilauge gefüllt, dass es noch Lauge enthält, wenn es über *c* hinaus gehoben wird. Der Hahn *c* ist erst dann zum Auffangen des Stickstoffs zu schliessen, wenn die bei *a* aus dem damit in Verbindung stehenden Verbrennungsrohre eintretenden Gasblasen vollständig von der Kalilauge absorbirt werden. Vor dem Ablesen des Stickstoffvolums ist durch Senken der Kugel *B*, in *A* und *B* ein gleich hohes Flüssigkeitsniveau herzustellen.

β) Methode von Will und Varrentrapp.

Die Methode der Stickstoffbestimmung von Will und Varrentrapp gründet sich auf die bereits Seite 6 erwähnte Ueberführung des Stickstoffs stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Ammoniak durch Glühen derselben mit Aetznatron oder mit Natronkalk *). Der zur Ammoniakbildung erforderliche Wasserstoff wird hierbei entweder von der zu analysirenden organischen Substanz selbst, oder von dem Hydroxylwasserstoff des angewandten Alkalis geliefert.

Zur Ausführung einer derartigen Stickstoffbestimmung beschickt man ein etwa 45 bis 50 cm langes, an einem Ende in eine Spitze ausgezogenes Verbrennungsrohr (Fig. 10) bis *c* mit gekörntem Natronkalk, von *c* bis *b* mit einem Gemische von gepulvertem Natronkalk mit dem abgewogenen Untersuchungsobjecte (0,2 bis 0,5 g), von *b* bis *a* mit dem Natronkalke, welcher zum Ausspülen des zur Mischung benutzten Mörsers diente, und den Rest des Rohres, bis etwa 5 cm von der Mündung desselben, mit gekörntem Natronkalk. Nachdem das Rohr noch mit einem Asbestpfropfen lose verschlossen ist, passt man in die Mündung desselben mittelst eines durchbohrten Korkes einen mit verdünnter Salzsäure halb gefüllten Kugelapparat *a* (Fig. 11) ein und erhitzt alsdann das Rohr von vorn nach hinten zu fortschreitend in einem Verbrennungsofen zum schwachen Glühen. Ist die Verbrennung beendet, so bricht man die Spitze des Verbrennungsrohres ab und saugt durch den Apparat etwas Luft, um sämmtliches Ammoniak in den Kugelapparat überzuführen. Das auf diese Weise in *a* (Fig. 11) gebildete Chlorammonium wird durch Eindampfen mit Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid verwandelt, letzteres durch Glühen

Fig. 10.



*) Behufs Darstellung von Natronkalk löscht man in einem gewogenen Quantum mässig verdünnter Natronlauge, deren Gehalt durch Ermittelung des specifischen Gewichtes zuvor bestimmt ist, so viel Aetzkalk, dass auf 1 Thl. angewendeten Natriumhydroxyds: $NaOH$, 2 Thle. Aetzkalk: CaO, kommen. Das auf diese Weise erzielte Gemenge dampft man alsdann in einem eisernen Kessel zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand in einem eisernen oder in einem hessischen Tiegel zum schwachen Glühen, zerstösst die noch warme Masse zu einem gröblichen Pulver und hebt letzteres in wohlverschlossenen Gefässen auf.

Natronkalk, welcher längere Zeit aufbewahrt worden ist, muss vor dem Gebrauche von Neuem ausgeglüht werden.

Prüfung. Der Natronkalk bilde ein gelblich-weisses, gröbliches Pulver, welches, mit Salzsäure übergossen, nur wenig braust und, mit etwas reinem Zucker geglüht, keine Spur von Ammoniak entwickelt.

in Platin übergeführt (vergleiche I. anorgan. Theil, Seite 279), und aus diesem der Stickstoff berechnet:

$$\text{Pt} : 2\,\text{N} = \text{gef. Menge Pt} : x$$
$$(194,5) \quad (28)$$

An Stelle dieses gewichtsanalytischen Verfahrens der Bestimmung des Ammoniaks kann auch die Methode der maassanalytischen Bestimmung desselben (siehe I. anorgan. Theil, S. 279 u. f.) zur Anwendung gelangen. In letzterem

Fig. 11.



Falle fängt man das entwickelte Ammoniak in 20 ccm titrirter Schwefelsäure oder in 20 ccm Normal-Salzsäure auf, welche man in den Kugelapparat einfliessen lässt, titrirt die nicht gesättigte Säure mittelst titrirtem Barytwasser oder mit Normal-Kalilauge zurück, findet so aus der Differenz die zur Neutralisation des entwickelten Ammoniaks wirklich erforderlich gewesene Menge Schwefelsäure oder Salzsäure und hieraus die Menge des gebildeten Ammoniaks selbst, bezüglich die demselben entsprechende Menge Stickstoff.

γ) Methode von Kjeldahl.

Die Stickstoffbestimmungsmethode von Kjeldahl, welche wegen ihrer einfachen Ausführung von hoher Bedeutung ist, beruht darauf, dass der Stickstoff in der Mehrzahl der organischen Verbindungen*) durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Kaliumpermanganat in Ammoniak übergeführt wird.

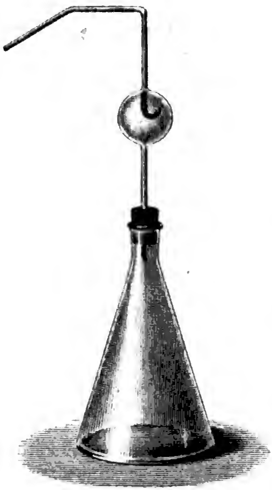
Zur Ausführung dieser Bestimmung übergiesst man in einem etwa 300 ccm fassenden, aus Kaliglas gefertigten Rundkolben 0,2 bis 2 g der zu analysirenden Substanz (je nach der Grösse des Stickstoffgehaltes) mit 10 bis 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure, verschliesst den Kolben mit einem kleinen Trichter und erhitzt ihn in schräger Stellung auf dem Drahtnetze, und zwar anfänglich gelinde, dann etwas stärker und zuletzt bis zum schwachen Sieden der Säure. Der Inhalt des Kolbens nimmt gewöhnlich zunächst eine theerartige Beschaffenheit an, allmälig tritt unter schwachem Stossen vollständige Lösung der Substanz ein. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so führen die an den Wandungen des Kolbens verdichteten Schwefelsäuredämpfe die verspritzten kohligen Partikelchen in die Flüssigkeit zurück. Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat. Hierauf entfernt man den Kolben vom Feuer und trägt gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Mengen in die heisse Flüssigkeit ein. Unter lebhafter Reaction wird hierdurch

---

*) Organische Verbindungen, die die NO^2-Gruppe enthalten, ebenso Nitrate, geben hierbei nur einen Theil des Stickstoffs als Ammoniak ab.

die Flüssigkeit alsbald entfärbt, bezüglich bei weiterem Zusatz grün gefärbt. Hierauf lässt man erkalten, giesst dann die Flüssigkeit in einen, etwa 750 ccm fassenden Destillationskolben (Fig. 12), welcher etwas Wasser enthält, spült mit Wasser nach und unterschichtet die erkaltete Mischung mit einer zur Uebersättigung genügenden Menge starker Natronlauge (auf je 10 ccm obiger Schwefelsäure 25 ccm Natronlauge 1 : 1 bereitet). Nachdem hierauf der Destillationskolben mit einem Kühler, dessen Kühlrohr in verdünnte Salzsäure eintaucht, in Verbindung gebracht ist, werde der Kolbeninhalt durch vorsichtiges Umschwenken gemischt und das etwa 250 ccm betragende Liquidum der Destillation unterworfen. Die entweichenden ammoniakalischen Dämpfe werden in der vorgelegten Salzsäure oder Normal-Salzsäure, je nachdem das gebildete Ammoniak gewichts- oder maassanalytisch bestimmt werden soll (vergleiche I. anorgan. Theil, S. 279 u. f.), aufgefangen. Um das Stossen der etwa bis zur Hälfte abzudestillirenden alkalischen Flüssigkeit zu vermeiden, setze man einige sehr kleine Zinkstückchen zu.

Fig. 12.



Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die zu analysirende stickstoffhaltige Substanz wird wesentlich beschleunigt, wenn man dem zu erhitzenden Gemische etwa 0,5 g gepulvertes Kupfersulfat, oder drei bis vier Tropfen Platinchloridlösung zusetzt.

Das anzuwendende Schwefelsäuregemisch muss frei von Ammoniak sein. Um letzteres zu constatiren, behandle man 1 g Zucker mit 10 bis 20 ccm des Schwefelsäuregemisches und mit Kaliumpermanganat, wie oben angegeben ist, destillire dann mit Natronlauge und unterwerfe die vorgelegte Normal-Salzsäure der Titration.

c) Bestimmung des Schwefels und Phosphors. Um den Gehalt an Schwefel oder an Phosphor in organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, schmilzt man eine abgewogene Menge derselben, entsprechend der qualitativen Prüfung (siehe S. 6), mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat, und bestimmt in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze die gebildete Schwefelsäure, bezüglich die erzeugte Phosphorsäure nach den gewöhnlichen Methoden der quantitativen Analyse.

An Stelle obigen Schmelzverfahrens wendet man auch häufig zur quantitativen Bestimmung von Schwefel oder Phosphor die Methode der Oxydation mittelst starker Salpetersäure (Methode von Carius) an. Zu diesem Zwecke erhitzt man die zu analysirende, in kleinen, mit Glasstopfen versehenen Gläschen abgewogene Substanz in zugeschmolzenen, starkwandigen Glasröhren mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,50 längere Zeit auf 180 bis 200^{0} und führt hierdurch den Schwefel in Schwefelsäure, den Phosphor in Phosphorsäure über.

d) Bestimmung von Chlor, Brom, Jod. Die quantitative Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen wird entweder entsprechend

dem qualitativen Nachweise derselben (Glühen mit Aetzkalk oder mit Natriumcarbonat) zur Ausführung gebracht, oder man erhitzt nach **Carius** eine abgewogene Menge des Untersuchungsobjectes in starkwandigen, zugeschmolzenen Glasröhren mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,50 unter Zusatz von gepulvertem Silbernitrat und bringt das gebildete Chlor-, Brom- oder Jodsilber alsdann zur Wägung.

e) **Bestimmung des Sauerstoffs.** Der Sauerstoffgehalt der organischen Verbindungen wird gewöhnlich auf indirectem Wege bestimmt, indem man die in 100 Gewichtstheilen der zu analysirenden Substanz erhaltenen Mengen aller anderen Elemente bestimmt und alsdann das an 100 Fehlende als Sauerstoff in Rechnung bringt.

Ableitung der Formeln organischer Verbindungen aus den Resultaten der Analysen.

Behufs Ableitung der Formel berechnet man die durch die Elementaranalyse ermittelten Zahlen zunächst auf 100 Theile und aus diesen Procentzahlen alsdann das Verhältniss, in welchem die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoffatome etc. zu einander in der analysirten Verbindung stehen. Zu letzterem Zwecke dividirt man die ermittelten Procentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, reducirt die hierbei sich ergebenden Quotienten auf möglichst einfache ganze Zahlen und gelangt auf diese Weise zu einer Formel, welche die atomistischen Verhältnisse des analysirten Körpers angiebt.

Hat man z. B. bei der Analyse der Essigsäure in Procenten gefunden:

Kohlenstoff	39,80
Wasserstoff	6,80
Sauerstoff	53,40
	100,00

so ergeben sich die Quotienten: $\frac{39,80}{12} = 3,317$; $\frac{6,80}{1} = 6,80$ und $\frac{53,40}{16} = 3,337$ und aus letzteren die Verhältnisszahlen 1 : 2,05 : 1,006, oder in ganzen Zahlen mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler 1 : 2 : 1. Die atomistische Verhältnissformel der Essigsäure lautet somit in einfachster Form: CH^2O.

Die auf diese Weise ermittelte Formel giebt jedoch nur das einfachste atomistische Verhältniss an, in welchem der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit einander in der Essigsäure verbunden sind, sie lässt es aber unentschieden, ob dieses einfachste Verhältniss auch thatsächlich der Moleculargrösse der Essigsäure entspricht, da auch Verbindungen von der Formel $C^2H^4O^2$, $C^3H^6O^3$, $C^4H^8O^4$ etc. nicht nur die gleiche procentische Zusammensetzung haben, wie der Körper von der Formel CH^2O, sondern auch dem gleichen atomistischen Verhältnisse von 1 : 2 : 1 entsprechen. Die Analyse lässt somit eine Wahl zwischen einer grösseren Anzahl von Formeln, welche das gleiche atomistische Verhältniss ausdrücken.

Die chemischen Formeln organischer Verbindungen sollen jedoch nicht nur der Ausdruck sein der procentischen Zusammensetzung und des einfachsten Atomverhältnisses, sondern sie sollen gleichzeitig auch angeben, entsprechend den Formeln der anorganischen zusammengesetzten Körper, welche atomistische Zusammensetzung ein **Molecül** derselben besitzt. Es ist also mit der Ermittelung der procentischen Zusammensetzung einer organischen Verbindung

und des dadurch bedingten Atomverhältnisses innerhalb derselben die Aufgabe der Analyse noch nicht abgeschlossen, die eigentliche Formel — die atomistische Molecularformel — der analysirten Verbindung mithin noch nicht ermittelt, sondern es bedarf hierzu noch der Erforschung der Moleculargrösse, d. h. der Ausmittelung der relativen Anzahl von Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- oder Stickstoffatomen, welche in einem Molecüle der analysirten Verbindung enthalten sind. Um die Moleculargrösse einer organischen Verbindung zu ermitteln, kann man sich, je nach dem chemischen Charakter derselben, verschiedener Wege bedienen. Ist der analysirte Körper z. B. eine Säure, so verwandelt man dieselbe in ein Salz, unterwirft letzteres der Analyse und berechnet aus den hierbei ermittelten Zahlen die Molecularformel.

Hat z. B. das Silbersalz der Essigsäure bei der Analyse folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	14,3
Wasserstoff	1,9
Silber	64,7
Sauerstoff	19,1
	100,00

so berechnen sich hieraus die Quotienten $\frac{14,3}{12} = 1,192$; $\frac{1,9}{1} = 1,90$; $\frac{64,7}{108} = 0,599$ und $\frac{19,1}{16} = 1,194$ und aus letzteren die Atomverhältnisszahlen 1,192 : 1,90 : 0,599 : 1,194, oder in ganzen Zahlen mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Versuchsfehler, als 2 : 3 : 1 : 2. Die einfachste Molecularformel für das Silberacetat ist somit $C^2H^3AgO^2$, die der Essigsäure, von der sich das Silberacetat durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Atom des einwerthigen Silbers ableitet, also $C^2H^4O^2$, d. h. das Doppelte der oben ermittelten Formel. Da sich letztere Formel auch durch die Analyse anderer Abkömmlinge der Essigsäure bestätigt hat, so nimmt man dieselbe gegenwärtig als die Molecularformel der Essigsäure an.

In ähnlicher Weise ermittelt man auch die Molecularformeln organischer Basen, indem man dieselben sowohl für sich, als auch in Gestalt ihrer neutralen Salze oder ihrer Gold- oder Platindoppelsalze der Analyse unterwirft. Bei indifferenten organischen Körpern, d. h. bei solchen, die weder saure, noch basische Eigenschaften besitzen, sucht man die Molecularformel dadurch festzustellen, dass man ihre Halogensubstitutionsproducte (Abkömmlinge, in denen der ursprünglich vorhandene Wasserstoff theilweise durch Halogene ersetzt ist) der Analyse unterwirft, oder dass man dieselben in Verbindungen von bekannter Molecularformel zerlegt.

Bei flüchtigen organischen Verbindungen endlich bedient man sich zur Ermittelung der Molecularformel der Bestimmung des specifischen Gewichtes derselben in Dampfform — der Bestimmung der Dampfdichte —. Letztere Methode basirt auf dem Avogadro'schen oder Ampère'schen Gesetze, nach welchem die Molecüle dampfförmiger Körper unter gleichen physikalischen Verhältnissen einen gleichen Raum einnehmen, oder die Molecularvolume dieser Körper gleich gross sind. Da nun das Molecularvolum dampfförmiger Körper = 2 ist, d. h. der Raum, welchen die Molecüle in Dampfform einnehmen, gleich dem von 2 Atomen Wasserstoff ist (vergl. I. anorgan. Theil, S. 78), so braucht man die bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes einer flüchtigen Verbindung in Dampfform ermittelte Verhältnisszahl (H = 1) nur mit 2 zu multipliciren, um das Moleculargewicht derselben zu finden.

Hat man z. B. das specif. Gewicht des Benzoldampfes als 39,1 (H = 1) gefunden, d. h. ermittelt, dass derselbe unter gleichen physikalischen Bedingungen 39,1 mal schwerer ist, als ein gleiches Volum Wasserstoff, so beträgt das Moleculargewicht dieser Verbindung $2 \times 39,1 = 78,2$. Kennt man nun durch die Elementaranalyse die procentische Zusammensetzung des Benzols, so lässt sich auch leicht berechnen, wie viel Kohlenstoff und Wasserstoff in 78,2 Gewichtstheilen desselben enthalten ist. Hat man z. B. ermittelt, dass in 100 Theilen Benzol enthalten sind:

Kohlenstoff:	92,3
Wasserstoff:	7,7
	100,0

so enthalten 78,2 Thle. Benzol: $\frac{92,3 \times 78,2}{100} = 72,18$ Thle. Kohlenstoff und $\frac{7,7 \times 78,2}{100} = 6,02$ Thle. Wasserstoff. Aus letzteren Zahlen ergeben sich die Quotienten $\frac{72,18}{12} = 6,015$ und $\frac{6,02}{1} = 6,02$, welche zu der Molecularformel C^6H^6 führen.

Die Bestimmung der Dampfdichte wird nach zwei verschiedenen Methoden zur Ausführung gebracht. Nach der einen ermittelt man das Gewicht des Dampfes, welcher in einem Glasgefässe von bekanntem Inhalte enthalten ist (Dumas'sche Methode), nach der anderen misst man das Volum des Dampfes, welches eine gegebene Gewichtsmenge der zu bestimmenden Substanz in Dampfform einnimmt (Methoden von Gay-Lussac, A. W. Hofmann, V. Meyer). Das specifische Gewicht in Dampfform — die Dampfdichte — ergiebt sich alsdann, indem man durch Rechnung oder durch den Versuch das Gewicht eines gleichen Volums Wasserstoff unter demselben Drucke und bei der gleichen Temperatur ermittelt und das erst gefundene Gewicht des Dampfes durch letzteres dividirt.

Ueber die Einzelheiten der verschiedenen Methoden der Dampfdichtebestimmung sind die Lehrbücher der Physik etc. zu befragen. Im Nachstehenden soll nur das verhältnissmässig leicht ausführbare Verfahren von V. Meyer kurz erörtert werden.

Nach dem Verfahren von V. Meyer wird eine gewogene Menge Substanz vergast und das gebildete Volum Dampf durch das Volum Luft gemessen, welches jener Dampf verdrängt. Zur Ausführung dieser Bestimmung bringt man das mit Stopfen verschlossene Gefäss *b* (Fig. 13 a. f. S.), auf dessen Boden sich etwas Asbest oder Quecksilber befindet, in den langhalsigen Glaskolben *c*, in welchem eine Flüssigkeit von genügend hohem Siedepunkt zum Sieden erhitzt wird. Das Gasentbindungsrohr *af* taucht hierbei in die mit Wasser gefüllte Wanne *g* ein. Sobald die Temperatur des Apparates constant geworden ist, mithin keine Luftblasen mehr aus demselben austreten, stülpt man den mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder über die Mündung des Gasentbindungsrohres (*f*), lüftet alsdann den Stopfen und lässt die in einem kleinen Gläschen abgewogene Substanz hineinfallen. Hierauf verschliesst man sofort wieder und sammelt die durch den gebildeten Dampf verdrängte Luft in dem Messrohre auf. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, bringt man die Messröhre in einen mit Wasser gefüllten Cylinder, so dass das Niveau innerhalb und ausserhalb des Rohres gleich hoch steht. Man liest dann das Luftvolum ab, notirt den Barometerstand und die Temperatur des Wassers und berechnet dann die Dampfdichte.

Bemerkenswerth ist für obiges Verfahren, dass bei demselben weder der Inhalt des Gefässes, noch die Versuchstemperatur in Betracht kommt, da das Dampfvolum immer in Gestalt eines ihm gleichen Luftvolums bei Zimmertemperatur gemessen wird.

Fig. 13.



Die Berechnung der Dampfdichte (Luft = 1) geschieht nach der Formel:

$$D = \frac{S \times 760\ (1 + 0{,}003665\ t)}{(B - w)\ V \times 0{,}001293}$$

oder nach Zusammenziehung der Constanten:

$$D = \frac{S(1 + 0{,}003665 \times t) \times 587780}{(B - w)\ V}$$

D = Dampfdichte (Luft = 1), S = Gewicht der angewendeten Substanz, t = Temperatur des Wassers, B = Barometerstand, auf 0^0 reducirt, w = Tension des Wasserdampfes, V = Volum der Luft, 0,001293 = Gewicht von 1 ccm Luft.

Handelt es sich bei der Moleculargrössebestimmung nur darum, zwischen irgend einer Formel und einem Multiplum derselben zu entscheiden, so lässt sich hierzu, namentlich wenn sich die Dampfdichtebestimmung als unausführbar erweist, die Methode von Raoult verwenden. Jede Auflösung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Körpers bewirkt eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes des lösenden Mediums, und zwar ist diese Erniedrigung „Depression“ innerhalb gewisser Grenzen direct proportional der Menge des gelösten Stoffes, umgekehrt proportional der Menge des Lösungsmittels.

Bezeichnet man mit C die Depression, welche durch P Gramm Substanz in L Gramm Lösungsmittel hervorgebracht wird, mit A dieselbe Grösse für 1 g Substanz und 100 g Lösungsmittel, so ergiebt sich

$$A = \frac{C \,.\, L}{P \,.\, 100}.$$

Multiplicirt man A (den Depressionscoëfficienten der betreffenden Substanz für das betreffende Lösungsmittel) mit dem Moleculargewicht der gelösten Substanz M, so ergiebt sich die moleculare Depression: T, als:

$$M \,.\, A = T.$$

A und T ändern sich für jeden Körper mit der Natur des Lösungsmittels, dagegen besitzt T einen constanten oder annähernd constanten Werth für grosse Classen chemisch analog zusammengesetzter Körper, bei Anwendung desselben Lösungsmittels, oder mit anderen Worten, Verbindungen von analoger chemischer Constitution haben gleiche Moleculardepression. Besonders constant ist der Werth T bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, indem derselbe für alle bisher untersuchten Körper annähernd = 39 ist. Das Moleculargewicht M eines Körpers ergiebt sich somit als:

$$M = \frac{39}{A}.$$

Für Benzol als Lösungsmittel ist die Constante T = 49, für Phenol = 76, für Urethan = 50, für Wasser = 19.

Zur Ausführung der Raoult'schen Moleculargrössebestimmung bedient man sich gewöhnlich des von E. Beckmann construirten Apparates (Fig. 14). Ein starkwandiges, 2 bis 3 cm weites, mit seitlichem Stutzen *A'* versehenes Glasgefäss *A* wird mit 15 bis 20 g des Lösungsmittels (bis auf 0,01 g genau gewogen) beschickt und mit einem Stopfen verschlossen, in welchen ein sehr genaues, in $^1/_{100}$ Grade getheiltes Thermometer *D* und ein aus einem dicken Platindraht *r* bestehender Rührer eingepasst ist. Der untere Theil dieses Glasgefässes *A* ist durch einen Kork in ein weites Reagensglas *B* eingesenkt, welches leer bleibt und daher als Luftbad zum langsameren Ausgleich der Temperaturen dient. Das Ganze wird in ein mit Blechdeckel bedecktes Becherglas eingesenkt, welches mit einer Kühlflüssigkeit beschickt ist, deren Temperatur 2 bis 3^0 unter dem Erstarrungspunkt des in *A* befindlichen Lösungsmittels erhalten wird. Der Draht *C* dient zum Umrühren der Kühlflüssigkeit.

Fig. 14.



Man bestimmt zunächst in diesem Apparate den Erstarrungspunkt des angewendeten Lösungsmittels, indem man dasselbe 2 bis 3^0 unter seinen Gefrierpunkt durch die Kühlflüssigkeit abkühlt und durch einige Platinschnitzel, sowie durch Bewegen des Rührers *r* die Krystallisation in *A* einleitet. Sobald letztere eintritt, beginnt das Thermometer *D* wieder etwas zu steigen und markirt alsdann durch den einige Zeit constant bleibenden höchsten Stand den Erstarrungspunkt des angewendeten Lösungsmittels. Hierauf lässt man das Lösungsmittel wieder schmelzen, trägt durch den Stutzen *A'* eine genau gewogene Menge (0,5 bis 1 g) der zu untersuchenden Substanz ein, lässt dieselbe sich auflösen und bestimmt alsdann in gleicher Weise wie zuvor, von Neuem den Erstarrungspunkt. Die Differenz der bei beiden Versuchen beobachteten Temperaturen ergiebt die durch die angewendete Substanz bedingte Depression.

Auch durch Ermittelung der Siedepunktserhöhung, welche ein abgewogenes Quantum eines Lösungsmittels durch eine genau gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz erfährt, lässt sich die Moleculargrösse derselben ermitteln. Aehnliches gilt von dem Einfluss, welchen die zu untersuchenden Substanzen auf den osmotischen Druck und auf den Dampfdruck von Lösungsmitteln ausüben.

Empirische Formeln, rationelle Formeln, Constitutionsformeln.

Hat man in vorstehender Weise durch die Analyse etc. die Molecularformel einer organischen Verbindung ermittelt, so ist die einfachste Schreibweise derselben die, dass man die Symbole der darin enthaltenen Elemente und die Atomanzahl der letzteren ohne weitere Trennung neben einander setzt, z. B.

C^2H^6O Aethylalkohol
C^2H^4O Acetaldehyd
$C^2H^4O^2$ Essigsäure
$C^4H^8O^2$ Essigäther etc.

Solche Molecularformeln, welche, wie die vorstehenden, einerseits nur die procentische Zusammensetzung ausdrücken, andererseits lediglich angeben, welche Elemente und in welcher Atomanzahl ein jedes in einem Molecüle der betreffenden Verbindung enthalten ist, bezeichnet man als empirische Molecularformeln. Derartige empirische Formeln geben jedoch weder einen Aufschluss über die chemische Natur der betreffenden Verbindungen, noch über die Art der Bindung der einzelnen Atome innerhalb derselben.

Bei dem näheren Studium der grossen Zahl von organischen Verbindungen stellt sich jedoch die Nothwendigkeit der Aufstellung von Formeln heraus, welche uns eine Vorstellung ermöglichen über die chemische Natur der organischen Substanzen, und die hierdurch eine Reihe von Erscheinungen erklären, über welche die empirischen Formeln keinen Aufschluss liefern. Zu letzterem Zwecke dienen die rationellen Formeln. Dieselben sollen ausdrücken, in welcher Beziehung der betreffende Körper zu anderen Verbindungen steht, gleichzeitig aber auch die Umsetzungen veranschaulichen, welche die Verbindungen bei der Einwirkung chemischer Agentien erleiden. Um dies zu erreichen, bemüht man sich, die betreffenden Formeln derartig zu schreiben, dass schon aus der Gruppirung der Atome innerhalb derselben hervorgeht, welche Atome einerseits mit besonderer Leichtigkeit gegen andere Elemente oder gegen andere Atomgruppen ausgetauscht — substituirt — werden können, und welche Atomgruppen andererseits bei den Umsetzungen als Reste oder Radicale (vergleiche Radicaltheorie) unangegriffen bleiben.

Die Essigsäure, deren empirische Molecularformel, wie oben erörtert, $C^2H^4O^2$ ist, wird z. B. durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd in Kaliumacetat: $C^2H^3KO^2$, verwandelt, es wird somit bei dieser Reaction nur ein Atom Wasserstoff durch Kalium ersetzt, während der Atomcomplex $C^2H^3O^2$ unangegriffen bleibt. Die rationelle, diesen Vorgang veranschaulichende Formel der Essigsäure würde somit lauten:

$$C^2H^3O^2 \quad H.$$

Wirkt auf Essigsäure Phosphorpentachlorid ein, so entsteht Acetylchlorid: $C^2H^3O . Cl$, indem ein Atom Sauerstoff und gleichzeitig ein Atom Wasserstoff in Gestalt der einwerthigen Gruppe OH (Hydroxylgruppe) austritt und letztere durch ein Atom Chlor ersetzt wird. Bei letzterer Reaction bleibt mithin der Atomcomplex C^2H^3O unverändert, und es würde sich hiernach für die Essigsäure die rationelle Formel:

$$C^2H^3O . OH$$

ergeben.

Berücksichtigt man ferner die Entstehung der Essigsäure aus dem Acetaldehyd: C^2H^4O, so würde sich aus diesem Oxydationsvorgange als dritte rationelle Formel der Ausdruck:

$$C^2H^4O . O$$

ableiten.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergiebt sich somit, dass für die Essigsäure, entsprechend den verschiedenen Umsetzungsarten und den verschiedenen Atomcomplexen, welche dabei unangegriffen bleiben, auch verschiedene rationelle Formeln aufgestellt werden können. Da ähnliche Verhältnisse auch bei den meisten organischen Substanzen obwalten, so findet hierdurch auch der Umstand eine Erklärung, dass im Laufe der Zeit von verschiedenen Chemikern für ein und dieselbe organische Verbindung verschiedene rationelle Formeln aufgestellt wurden, um so mehr, als häufig eine rationelle Formel nicht ausreichend ist, um alle Umsetzungen und Reactionen eines Körpers gleichzeitig zum Ausdruck zu bringen. In solchen Fällen pflegt man für den gewöhnlichen Gebrauch diejenige rationelle Formel auszuwählen, welche die charakteristischsten Umsetzungen und die meisten Analogien mit anderen Verbindungen ausdrückt.

Da die **rationellen Formeln** nur **Umsetzungs-** oder **Reactionsformeln** unter Zugrundelegung verschiedener Radicale sind, so veranschaulichen sie auch nur die verschiedenen Umsetzungen der Körper und ermöglichen hierdurch nur einen Vergleich mit der chemischen Natur anderer Verbindungen, dagegen geben die rationellen Formeln keinen Aufschluss über die Lagerung und Anordnung der Elementaratome innerhalb des Molecüls der betreffenden Verbindung, oder mit anderen Worten über die **Constitution** oder **Structur** derselben. Letzteres ist der Zweck der **Constitutions-** oder **Structurformeln**.

Um für eine organische Verbindung ausser der empirischen und der rationellen Formel auch eine Constitutions- oder Structurformel zu ermitteln, bedarf es nicht allein des eingehenden Studiums tief eingreifender Umsetzungen, sondern auch der **Synthese** derselben, d. h. des Aufbaues der organischen Verbindungen aus einfacheren Körpern, bezüglich aus den Elementen. Da die Erlangung derartig eingehender Kenntnisse organischer Verbindungen häufig mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, so kann es nicht überraschen, dass bisher nur für einen verhältnissmässig kleinen Theil der organischen Substanzen auf der Basis exacter Beobachtungen Structurformeln aufgestellt werden konnten, dass für eine ungleich grössere Zahl von organischen Körpern dagegen dieses

Ziel, als die wichtigste Aufgabe der wissenschaftlichen Chemie, noch nicht erreicht ist und auch kaum innerhalb der nächsten Zeit erreicht werden dürfte.

Wie im Vorstehenden erörtert wurde, ergiebt sich durch die Resultate der Analyse als empirische Formel der Essigsäure der Ausdruck:

$$C^2H^4O^2,$$

aus welchem auf Grundlage der hauptsächlichsten Umsetzungen sich die rationelle Formel:

$$C^2H^3O \, . \, OH \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

ableitet. Eingehende Untersuchungen des Verhaltens der Essigsäure gegen Agentien, sowie die Synthese derselben, führen weiter zu der gegenwärtig allgemein angenommenen Constitutions- oder Structurformel:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \, . \, OH \end{matrix}$$ *),

welche nicht allein alle bekannten Umsetzungen der Essigsäure in vollkommener Weise erklärt, sondern welche gleichzeitig auch, indem sie ein Bild liefert von der Anordnung der Elementatome innerhalb des Moleculs der Essigsäure, hierdurch einen befriedigenden Aufschluss darüber giebt, dass die verschiedenen Atome ein und desselben Elementes in ein und derselben Verbindung ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen. Dass letzteres bei der Essigsäure, entsprechend obiger Structurformel, der Fall ist, mögen nachstehende Erörterungen zeigen.

Neutralisirt man die Essigsäure mit Kaliumhydroxyd, so wird, wie bereits oben erwähnt, nur ein Atom Wasserstoff durch Kalium ersetzt, während die übrigen drei Wasserstoffatome unverändert bleiben:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Kaliumacetat}}{C^2H^3KO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Anders gestalten sich die Verhältnisse bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure. Hierbei werden allmälig drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt, dagegen gelingt es nicht, das vierte Wasserstoffatom durch Chlor zu substituiren:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl} = \underset{\text{Trichloressigsäure}}{C^2HCl^3O^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{3\,HCl}$$

Dieses vierte, bei der Chlorirung der Essigsäure unverändert bleibende Wasserstoffatom ist dasselbe, welches bei der Neutralisation der Essigsäure einzig und allein durch Metall ersetzt wird. Bringt man nämlich die entstandene Trichloressigsäure mit Kaliumhydroxyd zusammen, so wird dieses vierte, noch in derselben vorhandene Wasserstoffatom mit der nämlichen Leichtigkeit durch Kalium ersetzt, wie in der ursprünglichen Essigsäure. Wird ferner das auf dem Wege der Salzbildung erzeugte trichloressigsaure Kalium: $C^2Cl^3KO^2$, mittelst Kaliumamalgam der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs unterworfen, so wird das Kaliumsalz der Essigsäure regenerirt, und zwar stimmt das auf letzterem

---

*) Die Affinitätseinheiten der Elemente oder Atomgruppen pflegen durch Striche oder Punkte markirt zu werden (vgl. I. anorgan. Theil, S. 92).

Wege gewonnene Salz in jeder Beziehung mit dem überein, welches durch directe Neutralisation der Essigsäure mittelst Kaliumhydroxyd erhalten wird.

Aus diesen Umsetzungen der Essigsäure geht hervor, dass drei von den vorhandenen vier Wasserstoffatomen ein gleiches Verhalten zeigen, das vierte sich dagegen wesentlich davon unterscheidet. Diese eigenthümliche Erscheinung findet eine Erklärung durch das Verhalten der Essigsäure gegen Phosphorpentachlorid. Letzteres führt die Essigsäure, wie bereits oben erörtert, unter Austritt der Gruppe OH und Eintritt von einem Atom Chlor in Acetylchlorid über:

$C^2H^4O^2$	+	PCl^5	=	$C^2H^3O.Cl$	+	$POCl^3$	+	HCl
Essigsäure		Phosphor-pentachlorid		Acetylchlorid		Phosphoroxy-chlorid		Chlor-wasserstoff

Da von den drei Atomen Wasserstoff, welche in dem Acetylchlorid noch enthalten sind, kein einziges auf dem Wege der Salzbildung durch Metall ersetzt werden kann, so muss das hierdurch charakterisirte Wasserstoffatom in Gestalt der Gruppe OH bei jener Umwandlung ausgetreten sein. Hieraus ergiebt sich alsdann ohne Weiteres, dass das eine Wasserstoffatom der Essigsäure, welches, zum Unterschiede von den übrigen drei, leicht durch Metall ersetzt werden kann, nicht direct an ein Kohlenstoffatom, sondern an ein Sauerstoffatom gebunden ist, und letzteres erst wieder mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht. Für die übrigen drei, in ihrem Verhalten durchaus gleichartigen Wasserstoffatome wird es hierdurch mehr als wahrscheinlich, dass dieselben nicht mit Sauerstoff, sondern direct mit Kohlenstoff, und zwar nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung stehen können. Letztere Annahme hat sowohl durch zahlreiche Umsetzungen der Essigsäure, als auch durch die Synthese derselben aus einfacheren, ihrer Constitution nach bekannten Verbindungen eine vollkommene Bestätigung gefunden. In ähnlicher Weise ist der Nachweis geliefert worden, dass von den zwei Sauerstoffatomen, welche in der Essigsäure enthalten sind, das eine durch die beiden in ihm vorhandenen Affinitätseinheiten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wogegen das andere mit letzterem nur durch eine Affinitätseinheit in Verbindung steht, während die zweite Affinitätseinheit desselben zur Bindung des einen durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatoms dient. Alle diese Lagerungsverhältnisse finden für die Essigsäure in der Structurformel:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

einen befriedigenden und leicht verständlichen Ausdruck.

Letztere Constitutionsformel ist noch einer weiteren Auflösung dadurch fähig, dass man die zwischen den einzelnen Elementaratomen obwaltenden Bindekräfte durch Striche markirt:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ C{=}O \\ | \\ O{-}H \end{array}$$

Wenn so die Constitutions- oder Structurformeln bezwecken, uns eine Vorstellung zu geben von der Anordnung der Elementaratome und der Vertheilung der in den Elementaratomen innerhalb der Verbindungs-

molecüle obwaltenden Anziehungskräfte, so muss es doch besonders hervorgehoben werden, dass durch solche Formeln nicht etwa die räumliche Lagerung der Atome, die Stellung und Gruppirung der Atome zu einander im Raume dargestellt werden soll oder überhaupt auch nur dargestellt werden kann. Die Lagerung der Atome im Raume ist uns meist unbekannt. Hat man die räumliche Gruppirung der Atome innerhalb des Moleculs einer Verbindung aber auch wirklich erforscht, so kann dieselbe nicht durch obige Structurformeln veranschaulicht werden, da letztere die einzelnen Atome nur als in einer Ebene liegend darzustellen vermögen, hierzu würde ein Structurmodell oder mindestens eine perspectivische Zeichnung erforderlich sein.

Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen.

Stellt man nach den Ergebnissen der Analyse für eine organische Verbindung nur eine empirische Formel auf, so kann über die Natur dieser Formel wohl kaum ein Zweifel obwalten. Anders verhält es sich bei der Ermittlung der rationellen Formeln und der Aufstellung der Structur- oder Constitutionsformeln. Da letztere nur auf Grundlage eines eingehenden Studiums, nicht allein der betreffenden Verbindungen selbst, sondern auch ihrer Zersetzungsproducte, aufgestellt werden können, ja man nicht selten genöthigt ist, hierbei Zuflucht zur Hypothese und zur Speculation zu nehmen, so kann es nicht überraschen, dass häufig verschiedene Chemiker auch verschiedene Ansichten über die Natur und die Constitution organischer Körper hatten und zum Theil noch haben, welche durch Aufstellung verschiedener rationeller Formeln, bezüglich verschiedener Structurformeln zum Ausdruck gelangen. Ebenso ist es leicht erklärlich, dass in den verschiedenen Entwickelungsstadien, welche die organische Chemie im Laufe dieses Jahrhunderts durchgemacht hat, auch die Ansichten über die Natur und die Constitution der organischen Körper sehr verschiedene waren, indem die theoretischen Anschauungen durch die fortschreitende Wissenschaft naturgemäss eine Aenderung erleiden mussten und zum Theil gegenwärtig immer noch erleiden.

Da die moderne Theorie der chemischen Structur sich erst allmälig aus den früheren Anschauungsweisen entwickelt hat, so ist es zu dem Verständniss derselben erforderlich, auch die wichtigeren der älteren Theorien, wenigstens in ihren leitenden Principien, kennen zu lernen. Letztere mögen daher im Nachstehenden zunächst eine kurze Erörterung finden, um alsdann hieran die Grundzüge der modernen Anschauungsweise anzureihen.

Als man im Anfange dieses Jahrhunderts begann, die spärlichen Beobachtungen zu sammeln, welche in früherer Zeit über organische Verbindungen gemacht worden waren, und anfing, dieselben systematisch zu gruppiren, war die anorganische Chemie bereits auf einer verhältnissmässig hohen Stufe wissenschaftlicher Vollkommenheit angelangt. Die

naturgemässe Folge hiervon war, dass man sich bemühte, die auf anorganischem Gebiete herrschenden Theorien auch auf die organischen Verbindungen zu übertragen. Die erste derartige Theorie, die für die organischen Verbindungen zur Anwendung gelangte, war das dualistische System, welches zum Theil noch bis in die neuere Zeit den Formeln der anorganischen Körper zu Grunde lag.

Als Grundlage der dualistischen Anschauungsweise diente die Entstehung von Salzen, welche man beim Zusammenbringen von Säuren und Basen beobachtete, und die man in Folge dessen einfach als eine Vereinigung von Säure und Basis ansah. In ähnlicher Weise, wie man in den Salzen zwei nähere Bestandtheile, den Rest einer Säure und einer Basis, annahm, dachte man sich auch die Entstehung aller anderen anorganischen Verbindungen als eine Art Paarung oder eine Art Copulation von stets zwei näheren Bestandtheilen, welche entweder Elemente oder bereits zusammengesetzte Körper sein konnten. So nahm man z. B. an, dass in dem Wasser: H^2O, $2H$ mit O, in dem Kaliumoxyde: K^2O, $2K$ mit O gepaart seien. Ferner, dass in dem Kaliumhydroxyde: KOH, eine weitere Vereinigung von K^2O mit H^2O, in dem Kaliumsulfat von K^2O mit SO^3 stattgefunden habe. Man schrieb daher die Formeln letzterer Verbindungen: $K^2O.H^2O$ und $K^2O.SO^3$, annehmend, dass in denselben K^2O und H^2O, bezüglich K^2O und SO^3 als nähere Bestandtheile noch vorhanden seien. Aehnliche Annahmen machte man über die Natur der sauren Salze und der Doppelsalze, und betrachtete daher z. B. das saure Kaliumsulfat als eine Verbindung von $K^2O.SO^3$ mit $H^2O.SO^3$, den Alaun als eine Verbindung von $K^2O.SO^3$ mit $Al^2O^3.3SO^3$.

Diese dualistische Anschauungsweise, welche in jeder anorganischen Verbindung zwei nähere Bestandtheile annahm, fand eine wesentliche Stütze in der von Berzelius aufgestellten elektrochemischen Theorie (siehe I. anorgan. Theil, S. 57). Da nach letzterer die Bildung chemischer Verbindungen nur durch einen Ausgleich entgegengesetzter, den einzelnen Bestandtheilen innewohnender Elektricitäten herbeigeführt wurde, so musste naturgemäss eine jede chemische Verbindung aus zwei Theilen, bezüglich aus zwei näheren Bestandtheilen zusammengesetzt sein.

Die dualistischen Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen hatten zunächst nur eine Anwendung auf die anorganischen Körper gefunden, es konnte jedoch mit der Entwickelung der organischen Chemie nicht ausbleiben, dass dieselben auch auf letztere ausgedehnt wurden, obschon sie nur auf rein hypothetischer Grundlage beruhten. Hatte schon Lavoisier versucht, die Constitution der organischen Verbindungen in dualistischer Weise zu deuten, so war es besonders Berzelius, welcher auf Grund zahlreicher Untersuchungen die organischen Körper den anorganischen bezüglich ihrer Bindungsweise vollständig zur Seite stellte. Berzelius machte die Annahme, dass in

der organischen Chemie zusammengesetzte Körper dieselbe Rolle spielen, wie in der anorganischen Chemie die Elemente, und bahnte auf diese Weise eine Theorie an, welche zum ersten Male in bündiger, wissenschaftlicher Weise eine Erklärung gab von der Natur der organischen Körper, nämlich die Radicaltheorie.

Radicaltheorie.

Die Radicaltheorie ist, wie bereits erwähnt, durch Lavoisier und Berzelius angebahnt, jedoch erst durch die ausgezeichneten Untersuchungen, welche Liebig und Wöhler im Jahre 1832 über die Benzoylverbindungen ausführten, weiter ausgebildet worden. Letztere Forscher sind daher als die eigentlichen Begründer dieser Theorie zu betrachten.

Bei dem Studium der Umsetzungen, welche organische Verbindungen durch Einwirkung verschiedener Agentien erleiden, macht man häufig die Beobachtung, dass hierbei gewisse Theile oder Reste derselben als kohlenstoffhaltige Atomgruppen unangegriffen bleiben und unverändert aus einer Verbindung in die andere übertragen werden können, während andere Bestandtheile derselben Verbindung dabei mannigfache Veränderungen erleiden. Diese Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen unangegriffen bleiben, zeigen somit in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Elementen, indem letztere sich ebenfalls unverändert aus einer Verbindung in die andere übertragen lassen. Die Aehnlichkeit derartiger Atomgruppen mit den Elementen zeigt sich weiter auch darin, dass erstere die Fähigkeit besitzen, sich nach Art der Elemente mit anderen Elementen zu verbinden und letztere auch in Verbindungen zu ersetzen. Entsprechend der dualistischen Anschauungsweise über die Natur der anorganischen Körper hat man daher derartige Atomgruppen als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen aufgefasst und dieselben als Radicale bezeichnet. Bie Bedeutung der Bezeichnung Radical ist nach vorstehenden Erörterungen leicht verständlich: organische Radicale sind kohlenstoffhaltige, zusammengesetzte Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen organischer Verbindungen die Rolle von Elementen spielen (ältere Radicaltheorie).

Bei den Umsetzungen einer grösseren Anzahl von organischen Verbindungen beobachtet man z. B. eine unverändert bleibende, als das Radical Aethyl bezeichnete Atomgruppe von der Zusammensetzung C^2H^5, welche in ihren Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Alkalimetalle zeigt:

$[C^2H^5]OH$	. . . Aethylalkohol,	KOH	. . . Kaliumhydroxyd,
$[C^2H^5]^2O$	. . . Aethyläther,	K^2O	. . . Kaliumoxyd,
$[C^2H^5]SH$	. . . Aethylmercaptan,	KSH	. . . Kaliumsulfhydrat,
$[C^2H^5]^2S$	. . . Aethylsulfid,	K^2S	. . . Kaliumsulfid,
$[C^2H^5]Cl$	. . . Chloräthyl,	KCl	. . . Chlorkalium,
$[C^2H^5]Br$	. . . Bromäthyl,	KBr	. . . Bromkalium,

$[C^2H^5]J$	Jodäthyl,	KJ	Jodkalium,
$[C^2H^5]HSO^4$	Aethylschwefelsäure,	$KHSO^4$	Saures Kaliumsulfat,
$[C^2H^5]^2SO^4$	Schwefels. Aethyl	K^2SO^4	Kaliumsulfat
	etc.		etc.

Eine ähnliche Uebereinstimmung der Aethylverbindungen mit den Kaliumverbindungen, wie in der Zusammensetzung, zeigt sich auch bei den Umsetzungen ersterer Verbindungen, bei welchen das Radical Aethyl: C^2H^5, ebenfalls die Rolle eines einwerthigen Elementes spielt, z. B.:

$[C^2H^5]OH$	+	HCl	=	$[C^2H^5]Cl$	+	H^2O
Aethylalkohol		Chlorwasserstoff		Chloräthyl		Wasser
KOH	+	HCl	=	KCl	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Chlorwasserstoff		Chlorkalium		Wasser
$[C^2H^5]OH$	+	H^2SO^4	=	$[C^2H^5]HSO^4$	+	H^2O
Aethylalkohol		Schwefelsäure		Aethylschwefelsäure		Wasser
KOH	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Schwefelsäure		Saures Kaliumsulfat		Wasser

Indem so die Radicaltheorie die organischen Verbindungen den anorganischen vollständig zur Seite stellte und zwischen beiden nur den einen Unterschied annahm, dass in den organischen Stoffen zusammengesetzte, kohlenstoffhaltige Atomgruppen die Rolle von Elementen spielen, übertrug sie gleichzeitig auch auf die organischen Körper die für die anorganischen Verbindungen allgemein adoptirte dualistische Hypothese. Auf Grundlage der dualistischen Anschauung definirte daher die Radicaltheorie die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale, und betrachtete es in Folge dessen als die Aufgabe derselben, diese Radicale als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen zu ermitteln, zu isoliren und zu studiren. Vor Allem richteten sich daher die Bestrebungen der Vertreter der Radicaltheorie auf die Isolirung dieser Radicale aus den betreffenden organischen Verbindungen. Eine solche Abscheidung der Radicale hielt man für unbedingt möglich, da man dieselben als zusammengesetzte, innerhalb der Verbindungen wirklich existirende Körper auffasste. Die zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung angestellt worden sind, haben jedoch nur zu negativen Resultaten geführt. Zwar gelang es aus einzelnen organischen Verbindungen Atomgruppen abzuscheiden, welche in ihrer procentischen Zusammensetzung mit den gesuchten Radicalen übereinstimmten, indessen war das Verhalten derselben ein wesentlich anderes, als sich nach der Natur der betreffenden Verbindung für das ihr angehörige Radical erwarten liess.

Die erste in der Zusammensetzung mit einem Radicale übereinstimmende Atomgruppe, welche aus den entsprechenden Verbindungen isolirt wurde, war das von Gay-Lussac im Jahre 1815 entdeckte Cyan. Während jedoch das Radical Cyan: CN, in den davon abgeleiteten Verbindungen ein Verhalten zeigt, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem der Halogene hat, erwies sich die daraus im freien Zustande dar-

gestellte Atomgruppe, trotz der gleichen Zusammensetzung, als eine vollständig indifferente Verbindung, ohne jede ausgesprochene Affinität. Aehnliche Beobachtungen wurden an allen anderen Radicalen gemacht, welche man isolirt zu haben glaubte.

Spätere Untersuchungen haben alsdann den Nachweis geliefert, dass die Radicale als solche nicht isolirbar sind, da dieselben als solche in den organischen Verbindungen nicht existiren, sondern nur rein hypothetischer Natur sind. Die scheinbar isolirten Radicale besitzen durchaus nicht die freien Affinitätseinheiten, welche die hypothetischen Radicale als solche kennzeichnen, sondern dieselben bilden gesättigte Verbindungen, die nicht identisch, sondern meist nur polymer mit letzteren sind, z. B.:

Radical Cyan: C≡N |	Isolirtes Cyan: C≡N (Dicyan) | C≡N
Radical Aethyl: $CH^2 . CH^3$ |	Isolirtes Aethyl: $CH^2 . CH^3$ (Diäthyl) | $CH^2 . CH^3$

etc.

Trotzdem die Anschauungsweise der Radicaltheorie der wirklichen Natur der organischen Verbindungen nicht entspricht, sondern nur auf hypothetischer Grundlage beruht, ist sie doch für die Entwickelung der organischen Chemie von ausserordentlichem Nutzen gewesen, indem erst durch diese Theorie sich die organische Chemie zu einem zusammenhängenden Ganzen und zu einer Wissenschaft gestaltet hat. Hat auch die Radicaltheorie mit der weiteren Entfaltung der organischen Chemie sich als unzureichend für die Erklärung einer Reihe von Erscheinungen erwiesen, so hat sie doch durch die Einfachheit und Uebersichtlichkeit, mit der sie die chemischen Vorgänge zur Anschauung brachte, überaus wichtige Aufschlüsse über die Beziehungen und den Zusammenhang scheinbar fremdartiger Körper unter einander geliefert. In Letzterem ist namentlich der Grund zu suchen, weshalb man auch gegenwärtig, allerdings in etwas modificirter Weise, noch zum Theil an jenen hypothetischen Radicalen festhält und dies nicht selten bei der Definition der verschiedenen Verbindungsarten und ihrer Unterscheidung von einander, ebenso zuweilen auch durch die Schreibweise der Formeln zum Ausdruck bringt. Hierbei versteht man jedoch unter Radicalen nur **ungesättigte, nicht isolirbare** Atomgruppen, welche bei den Umsetzungen der Verbindungen unverändert bleiben, und sich so **scheinbar** aus einer Verbindung in die andere übertragen lassen (neuere Radicaltheorie).

Enthalten derartige Atomgruppen Kohlenstoff, so bezeichnet man dieselben als organische Radicale, zum Unterschiede von den kohlenstofffreien, bei den Umsetzungen der anorganischen Verbindungen unverändert bleibenden Atomgruppen, die man als anorganische Radicale

aufasst. Zu letzteren zählt z. B. das Ammonium: NH^4, das Nitroxyl: NO^2, das Sulfoxyl: SO^2, das Hydroxyl: OH, etc.

Da alle bis jetzt bekannten Elemente Bestandtheile organischer Verbindungen sein können, so können dieselben auch sämmtlich in den organischen Radicalen der letzteren enthalten sein. Bestehen die organischen Radicale nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, bilden sie mithin Reste von Kohlenwasserstoffen (Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen), so bezeichnet man dieselben als **Alkoholradicale**, da letztere in Verbindung mit Hydroxyl: OH, Alkohole liefern. Solche Alkoholradicale sind z. B. das Methyl: CH^3, das Aethyl: C^2H^5, das Aethylenyl: C^2H^4, das Glyceryl: C^3H^5, etc., denen die Alkohole $CH^3.OH$: Methylalkohol, $C^2H^5.OH$: Aethylalkohol, $C^2H^4(OH)^2$: Aethylenylalkohol oder Aethylenglycol, und $C^3H^5(OH)^3$: Glycerylalkohol oder Glycerin, entsprechen. Enthalten die organischen Radicale ausser Kohlenstoff noch Sauerstoff, oder setzen sie sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammen, so bezeichnet man dieselben, wenn sie in Verbindung mit Hydroxyl: OH, Säuren liefern, als **Säureradicale**. Solche Radicale sind z. B.: das Oxalyl: C^2O^2, das Acetyl: C^2H^3O, das Succinyl: $C^4H^4O^2$, etc., denen die Säuren $C^2O^2(OH)^2$: Oxalsäure, $C^2H^3O.OH$: Essigsäure, $C^4H^4O^2(OH)^2$: Bernsteinsäure, entsprechen.

Da die Radicale ihrer Natur nach als ungesättigte Atomgruppen aufzufassen sind, so müssen sie auch je nach dem Grade dieser Ungesättigtheit eine grössere oder geringere Anzahl von freien Affinitätseinheiten enthalten. Je nachdem ein Radical eine, zwei, drei oder mehrere solcher freier Affinitätseinheiten besitzt, mithin ein, zwei, drei oder mehrere Atome Wasserstoff oder Chlor zu binden oder zu vertreten im Stande ist, bezeichnet man dasselbe als ein **ein-, zwei-, drei- oder mehrwerthiges** (vergl. I. anorgan. Theil, S. 91 u. f.).

Einwerthig sind z. B. die Radicale Methyl: CH^3, Aethyl: C^2H^5, Propyl: C^3H^7, Butyl: C^4H^9, ferner Acetyl: C^2H^3O, Propionyl: C^3H^5O, etc.; zweiwerthig treten z. B. auf die Radicale Aethylenyl: C^2H^4, Propylenyl: C^3H^6, ferner Succinyl: $C^4H^4O^2$, Tartryl: $C^4H^4O^4$, etc.

Aetherintheorie.

Noch ehe die Radicaltheorie durch die Untersuchungen von Liebig und Wöhler (1832) weiter ausgebildet worden war, hatte Gay-Lussac und besonders Dumas (1828) versucht, eine andere Anschauungsweise über die Natur der organischen Verbindungen zur Geltung zu bringen, welche als die sogenannte **Aetherintheorie**, jedoch nur für eine beschränkte Anzahl von Verbindungen, zeitweilig zur Annahme gelangte. Gay-Lussac und Dumas betrachteten nämlich einige Gruppen organischer Körper als Verbindungen von einfacheren organischen Stoffen mit zusammengesetzteren anorganischen. Besonders nahmen sie in allen Verbindungen, welche sich vom Aethylalkohol ableiten, die Gruppe C^2H^4, das **Aetherin**, an, da durch Gay-Lussac der Nachweis geliefert worden war, dass die Dampfdichte des Alkohols gleich ist der Summe der Dampfdichten des Aethylens: C^2H^4, und des Wassers: H^2O. Auf

Grund dieser Beobachtung betrachtete man den Aethylalkohol als eine Verbindung von Aethylen und Wasser: $C^2H^4 + H^2O$, und formulirte in ähnlicher Weise auch die übrigen, davon sich ableitenden Verbindungen, z. B.:

Aethylalkohol	$C^2H^4 + H^2O$,
Aethyläther	$2(C^2H^4) + H^2O$,
Aethylmercaptan	$C^2H^4 + H^2S$,
Aethylsulfid	$(C^2H^4)^2 + H^2S$,
Aethylchlorid	$C^2H^4 + HCl$.

Substitutionstheorie.

Die Theorie der Substitution ist durch die beiden französischen Chemiker **Dumas** (1834) und **Laurent** (1835) ausgebildet worden.

Schon **Gay-Lussac** hatte die Beobachtung gemacht, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Bienenwachs Wasserstoff austritt, und durch Chlor ersetzt, „**substituirt**", wird. Eine ähnliche Beobachtung machte **Dumas** und unabhängig von ihm auch **Laurent** bei der Einwirkung des Chlors auf verschiedene andere organische Verbindungen. Bei einem weiteren Verfolge dieser eigenthümlichen Thatsachen stellte es sich zunächst heraus, dass für jedes Atom des elektropositiven Wasserstoffs, welches bei der Einwirkung von Chlor auf organische Verbindungen aus denselben in Gestalt von Chlorwasserstoff austritt, von letzteren ein Atom des elektronegativen Chlors aufgenommen wird. Nicht minder bemerkenswerth war die Thatsache, dass die auf diese Weise entstandenen chlorhaltigen Producte in ihrer chemischen Natur im Wesentlichen derjenigen der chlorfreien Muttersubstanz glichen.

Lässt man z. B. auf Essigsäure Chlor einwirken, so entsteht, je nach der Dauer dieser Einwirkung und den dabei obwaltenden Bedingungen, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, indem in der Essigsäure nach einander ein, zwei und drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt werden:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Monochloressigsäure}}{C^2H^3ClO^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

$$C^2H^4O^2 + 4\,Cl = \underset{\text{Dichloressigsäure}}{C^2H^2Cl^2O^2} + 2\,HCl$$

$$C^2H^4O^2 + 6\,Cl = \underset{\text{Trichloressigsäure}}{C^2HCl^3O^2} + 3\,HCl$$

Alle diese Säuren zeigen noch im Wesentlichen den Charakter der Essigsäure, indem sie, entsprechend derselben, sämmtlich einbasische Säuren sind.

Bei dem weiteren Studium der organischen Verbindungen ergab es sich, dass nicht allein das Chlor die Fähigkeit besitzt, in organischen Körpern Wasserstoff zu ersetzen, sondern dass dies in gleicher Weise auch bei den elektronegativen Elementen Brom und Jod, sowie weiter auch bei den Gruppen NO^2: Nitroxyl, SO^2: Sulfoxyl, NH^2: Amid etc. der Fall ist. Die auf diese Weise durch Ersatz von Wasserstoffatomen entstehenden Körper bezeichnet man als **Substitutionsproducte**, und den

Process selbst als **Substitutionsprocess**. Statt des Wortes Substitution gebrauchte **Dumas** zuerst den Ausdruck **Metalepsie**.

Die Entdeckung der Haloidsubstitutionsproducte organischer Verbindungen führte alsbald zu directen Widersprüchen mit den damals allgemein acceptirten Ansichten der Berzelius'schen elektrochemischen Theorie, mit deren Lehren es durchaus unvereinbar war, dass in einer Verbindung der elektropositive Wasserstoff durch das elektronegative Chlor ersetzt werde, ohne dass dadurch der Charakter der betreffenden Verbindung eine wesentliche Veränderung erleidet. In ähnlichem Gegensatze zur elektrochemischen Theorie wie die Substitutionsproducte selbst, standen auch die von Dumas und besonders von Laurent aus den beobachteten Thatsachen abgeleiteten Gesetze und Theorien. Nach der Meinung Laurent's tritt bei dem Ersatze des Wasserstoffs durch Chlor letzteres genau an die Stelle, welche zuvor der Wasserstoff eingenommen hatte, und spielt so gewissermaassen dessen Rolle. In Folge dessen müssen auch die Eigenschaften des entstandenen Haloidsubstitutionsproductes im Wesentlichen dieselben sein, wie die der ursprünglichen Verbindung.

Die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffs durch andere Elemente oder durch andere Atomgruppen zeigte ferner zur Genüge, dass derselbe in den organischen Verbindungen loser gebunden sein müsse, als die übrigen Elemente, und dass ihm in Folge dessen eine besondere Beweglichkeit eigenthümlich sei.

Im Gegensatze zu dieser einfachen Erklärung, welche die Substitutionstheorie von der Entstehung und der Natur der Substitutionsproducte gab, bemühten sich die Anhänger der elektrochemischen Theorie, diese der Grundidee ihrer Ansichten widersprechenden Thatsachen nach Möglichkeit zu bekämpfen und durch verschiedene, meist sehr unwahrscheinliche Hypothesen mit den Annahmen der elektrochemischen Theorie in Einklang zu bringen. Während jedoch die Anhänger der Berzelius'schen elektrochemischen Theorie in dem erbitterten Kampfe, welchen sie gegen die Substitutionstheorie und gegen deren Vertreter Laurent und Dumas führten, immer neue und complicirtere Hypothesen über die Natur der Radicale und der Substitutionsproducte aufstellten, gingen die Begründer der Substitutionstheorie einen Schritt weiter und bahnten durch Aufstellung neuer Anschauungsweisen die Entwickelung der späteren Typentheorie an.

Hatte Dumas auch anfänglich die Ansichten Laurent's, namentlich bezüglich der Rolle, welche das den Wasserstoff substituirende Chlor in den betreffenden Verbindungen spielt, nicht getheilt, so trat er denselben doch bei, nachdem er selbst die Trichloressigsäure entdeckt hatte (1839), und nachdem durch andere Chemiker weitere zahlreiche Substitutionsproducte dargestellt worden waren. Dumas ging sogar weiter, indem er die der Substitutionstheorie zu Grunde liegenden Thatsachen verallgemeinerte, und hieraus eine Theorie bildete (1839), welche als der

Vorläufer der Typentheorie zu betrachten ist und daher als ältere oder Dumas'sche Typentheorie bezeichnet wird.

Aehnlich wie Dumas gelangte auch Laurent (1836) bei dem weiteren Verfolge der Substitutionstheorie zur Aufstellung einer neuen, der Dumas'schen nicht unähnlichen Anschauungsweise, welche unter dem Namen der Laurent'schen Kerntheorie bekannt geworden ist. Keine dieser beiden Theorien hat eine allgemeine Anwendung gefunden. Trotzdem waren dieselben von wesentlichem Einflusse auf die weitere Entwickelung der organischen Chemie, indem sie mehr oder minder den Uebergang bildeten zu den neueren Anschauungsweisen. Für den Zweck dieses Buches mag es genügen, nur die Grundgedanken dieser beiden Theorien zu erörtern.

Aeltere Typentheorie von Dumas.

Nachdem durch die Entdeckung zahlreicher Substitutionsproducte die Unzulänglichkeit der elektrochemischen Hypothese immer mehr zu Tage trat, sprach Dumas die Ansicht aus, dass der Charakter einer organischen Verbindung bis zu einem gewissen Grade weniger durch die Natur der darin enthaltenen Elementatome bedingt werde, als durch die Zahl und die Anordnung derselben. Auf Grund dieser Anschauungsweise betrachtete Dumas, in directem Widerspruche mit der dualistischen Ansicht, die organischen Verbindungen nicht als eine Vereinigung von zwei näheren Bestandtheilen, sondern nur als aus einer einheitlichen Atomgruppe bestehend. Je nach der Anzahl der in einer solchen Atomgruppe, d. h. in einem Molecüle befindlichen Atome, theilte er die organischen Körper in Gruppen, welche er als Moleculartypen oder als mechanische Typen bezeichnete. Zu demselben Moleculartypus oder mechanischen Typus zählte Dumas Verbindungen, die aus einer gleichen Anzahl von Atomen zusammengesetzt sind, welche aber trotzdem keinerlei Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften besitzen. Zu demselben Moleculartypus oder mechanischen Typus zählten daher z. B. nachstehende Verbindungen, welche im Molecüle sämmtlich je acht Elementatome enthalten:

Essigsäure	$C^2H^4O^2$
Oxalsäure	$C^2H^2O^4$
Chloräthyl	C^2H^5Cl
Acroleïn	C^3H^4O, etc.

Von den mechanischen Typen unterschied Dumas noch die chemischen Typen, zu welchen er Verbindungen zählte, welche bei gleicher Anzahl der sie bildenden Atome auch ähnlichen chemischen Charakter besitzen. Zu gleichem chemischen Typus würden z. B. gehören:

Essigsäure	$C^2H^4O^2$,
Monochloressigsäure	$C^2H^3ClO^2$,
Dichloressigsäure	$C^2H^2Cl^2O^2$,
Trichloressigsäure	$C^2HCl^3O^2$, etc.

Lieferte auch diese Dumas'sche Classification für einzelne organische Verbindungen ein befriedigendes Bild ihrer Zusammengehörigkeit, so riss sie doch viele, chemisch einander sehr nahe stehende Körper vollständig aus einander, indem hiernach z. B. analog constituirte Säuren, wie Ameisensäure: CH^2O^2,

Essigsäure: $C^2H^4O^2$, Propionsäure: $C^3H^6O^2$, Buttersäure: $C^4H^8O^2$, etc., je einem anderen Moleculartypus angehörten.

Kerntheorie.

Bei dem weiteren Verfolge der Substitutionstheorie bemühte sich auch Laurent durch die Aufstellung der sogenannten Kerntheorie die Lagerung der Atome innerhalb der organischen Körper zu veranschaulichen. Laurent nahm an, dass in den organischen Verbindungen einige Bestandtheile enger mit einander verbunden seien als die übrigen, und bezeichnete erstere daher als Kerne. An diese Kerne können sich nach Laurent Elemente oder Atomgruppen anlagern; auf diese Weise werden neue Verbindungen erzeugt, ohne dass der Kern selbst dabei eine Veränderung erleidet. Die Kerne selbst sollten jedoch die Fähigkeit besitzen, die darin enthaltenen Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Atomgruppen auszutauschen, ohne dass dadurch die Verbindungsfähigkeit jener Kerne beeinträchtigt wird.

Nach der Laurent'schen Kerntheorie bestehen somit die organischen Verbindungen theils aus den Kernen selbst, theils aus Verbindungen der Kerne mit Elementen oder Atomgruppen, welche sich von aussen an jene Kerne anlagern. Von dem Kerne C^2H^4 leiten sich z. B. ab:

Alkohol	$C^2H^4 + H^2O$,
Aether	$2(C^2H^4) + H^2O$,
Chloräthyl.	$C^2H^4 + HCl$,
Essigsäure.	$C^2H^4 + O^2$,
Aethylschwefelsäure	$C^2H^4 + H^2SO^4$, etc.

Theorie der Paarlinge.

Unter allen Hypothesen, welche die Anhänger der elektrochemischen Theorie, besonders Berzelius, aufstellten, um die immer mehr anwachsende Zahl von Substitutionsproducten in dualistischer Weise zu erklären, verdient die Theorie der Paarlinge besonderes Interesse, weil sie den erbitterten Streit, welcher zwischen den Vertretern der elektrochemischen Theorie und denen der Substitutionstheorie längere Zeit geführt wurde, beendete.

Nach der Theorie der Paarlinge nahm man an, dass sowohl Elemente, als auch gewisse zusammengesetzte anorganische Stoffe von charakteristischen chemischen Eigenschaften die Fähigkeit besässen, sich mit organischen Körpern von wenig oder gar nicht ausgesprochenem chemischen Charakter derartig zu vereinigen, dass die Haupteigenschaften der ersteren bestehen blieben. Die auf diese Weise aus je zwei näheren Bestandtheilen zusammengesetzten Verbindungen bezeichnete man als gepaarte Verbindungen, den in denselben enthaltenen organischen Rest als den Paarling. So nahm man z. B. an, dass in den organischen, stickstoffhaltigen Basen Ammoniak: NH^3, mit einem organischen Reste gepaart sei, dass somit die Formel des Anilins als $NH^3 + C^6H^4$, die des Methylamins als $NH^3 + CH^2$ zu schreiben sei.

In ähnlicher Weise glaubte man, dass Oxalsäure, Schwefelsäure und andere Säuren durch Paarung mit organischen Körpern gepaarte organische Säuren bilden könnten, die Essigsäure z. B. aufzufassen sei als eine gepaarte Oxalsäure: $C^2H^3 + [C^2O^3 . HO]$*), die Aethylschwefelsäure als eine gepaarte Schwefelsäure: $C^4H^4 + 2[SO^3 . HO]$*) etc.

*) Alte Atomgewichte: C = 6, H = 1, O = 8, S = 16, N = 14.

Mit der Annahme der ihrer Natur nach hypothetischen Paarlinge gab Berzelius die Möglichkeit der Substitutionsproducte zu, jedoch mit der Beschränkung, dass die Substitution von Wasserstoffatomen durch Chloratome nur innerhalb dieser Paarlinge geschehen könne. Auf Grund letzterer Hypothese wurden z. B. die Formeln der Trichloressigsäure und des Chloranilins folgendermaassen geschrieben:

Essigsäure . . . . . . $C^2H^3 + [C^2O^3 . HO]$*)
Trichloressigsäure . . $C^2Cl^3 + [C^2O^3 . HO]$*)
Anilin . . . . $NH^3 + C^{12}H^4$*)
Chloranilin . . . . . $NH^3 + C^{12}H^3Cl$*).

Gerhardt's Unitartheorie.

Von besonderer Wichtigkeit für die weitere Entwickelung der organischen Chemie, namentlich für die Aufstellung rationeller Formeln und weiter für die Classification der einzelnen Verbindungen, waren die weittragenden Betrachtungen, welche Laurent und Gerhardt über die Moleculargrösse der chemischen Verbindungen veröffentlichten.

Durch die Betrachtung der Volume, welche die organischen Verbindungen in Dampfform einnehmen und durch das Studium der Beziehungen, die zwischen dem Volumgewichte organischer Körper in Dampfform und den durch die Formel derselben repräsentirten Mengen obwalten, gelangte Gerhardt zur scharfen Unterscheidung der Begriffe des Molecüls, des Atoms und des Aequivalents, und hierdurch zur Begründung der gegenwärtig allgemein angenommenen neueren atomistischen Theorie. Zu ähnlichen Resultaten führten auch die Betrachtungen Laurent's, welche sich auf das Studium der Reactionen der organischen Verbindungen und auf die hierbei obwaltenden Analogien stützten.

Auf Grund des Avogadro'schen Gesetzes, nach welchem die Molecularvolume aller Körper in Dampfform gleich gross sind (vergl. I. anorgan. Theil, S. 75), stellte Gerhardt im weiteren Verfolge obiger Betrachtungen für die organischen Verbindungen Molecularformeln auf, welche sich sämmtlich auf ein gleiches Volum beziehen, und wählte als Einheit für diese Volumvergleiche, behufs Feststellung der Molecularformeln, das Wasser. Als Formel letzterer Verbindung wählte Gerhardt den Ausdruck: H^2O, um hierdurch den volumetrischen Verhältnissen derselben möglichst Rechnung zu tragen. Die Aufstellung der Formel H^2O an Stelle der früher gebräuchlichen HO bedingte gleichzeitig eine Verdoppelung des Atomgewichtes des Sauerstoffs ($O = 16$, statt $O = 8$), eine Aenderung, welche vollkommen mit dem Volumgewichte dieses Elementes ($H = 1$) in Einklang stand. In gleicher Weise verdoppelte Gerhardt, theils auf Grundlage der Volum- oder specifischen Gewichte in Dampfform, theils nach chemischen Analogien (bei nicht flüchtigen Elementen) die Atomgewichte des Kohlenstoffs ($C = 12$, statt $C = 6$), des Schwefels ($S = 32$, statt $S = 16$), sowie die der meisten Metalle, und gelangte so zu Werthen, welche gegenwärtig allgemein als die Atomgewichte der betreffenden Elemente angenommen sind.

Durch die Annahme der Gerhardt'schen Atomgewichte fand auch die Beobachtung, dass einzelne Elemente nur in paarer, andere in paarer und in unpaarer Atomanzahl in Verbindung treten, eine einfache Erklärung. Für die

*) Alte Atomgewichte: $C = 6$, $H = 1$, $O = 8$, $S = 16$, $N = 14$.

meisten und namentlich für die beststudirten Verbindungen hatte man nämlich wahrgenommen, dass einestheils die Summen der darin enthaltenen Atome gerade Zahlen bilden, anderentheils aber auch, dass ihre Formeln von einzelnen Elementen, z. B. Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel etc., stets eine gerade Anzahl von Atomen (2, 4, 6 etc.) enthalten, von anderen Elementen dagegen bald eine gerade, bald eine ungerade (Wasserstoff, Chlor, Stickstoff etc.). Diese scheinbare Verschiedenheit in dem Auftreten der Elemente fand nach Gerhardt dadurch eine einfache Erklärung, dass die Menge, welche man früher von den scheinbar nur nach geraden Zahlen in Verbindung tretenden Elementen für zwei Atome gehalten hatte, nur ein Atom sei, wenn man die Atomgewichte derselben, entsprechend den specifischen Gewichten in Dampfform, verdopple.

Indem Gerhardt bei der Feststellung der Moleculargrösse der chemischen Verbindungen das Wasser als Einheit zu Grunde legte (*unité de molécule*), acceptirte er gleichzeitig auch für dieselben, entsprechend dem Wasser, als Molecularvolum die Zahl 2 (vergl. I. anorgan. Theil, S. 78), und führte hierdurch an Stelle der früheren, theilweise viervolumigen Formeln allgemein zweivolumige Molecularformeln ein.

Diese Betrachtungen über die Moleculargrösse der Verbindungen und die Atomgrösse der Elemente fasste Gerhardt als Unitartheorie oder Unitätstheorie (*Système unitaire*) zusammen und veröffentlichte dieselben im Jahre 1848 als die Grundlage der Chemie in seiner *Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire.*

Neuere Typentheorie.

Wie bereits erwähnt, sind die theoretischen Ansichten, welche im weiteren Verfolge der Lehre von der Substitution durch Dumas als die ältere Typentheorie und durch Laurent als die Kerntheorie aufgestellt wurden, als die Vorläufer der sogenannten neueren Typentheorie zu bezeichnen. Die Ausbildung der neueren Typentheorie, welche in ihrer weiteren Entwickelung als eine Verschmelzung der neueren Radicaltheorie mit der Substitutionstheorie zu betrachten ist, ist das gemeinsame Verdienst von Gerhardt und Williamson. Letztere Forscher bemühten sich, alle organischen Verbindungen auf einfachere anorganische Körper zurückzuführen, indem sie von den Molecülen der letzteren ganze Gruppen von organischen Verbindungen dadurch abzuleiten suchten, dass der Wasserstoff jener anorganischen Körper ganz oder theilweise durch organische Radicale ersetzt gedacht wurde. Gewisse anorganische Verbindungen bildeten somit die einfachsten Repräsentanten, die Muttersubstanzen oder die sogenannten Typen ganzer Gruppen von organischen Körpern.

Der Grundgedanke der Typentheorie war an sich schon durch die Lehre von der Substitution gegeben. Da bei der Substitution von Wasserstoffatomen durch Chlor-, Brom-, Jodatome oder durch die Gruppe NO^2 der chemische Charakter der ursprünglichen Verbindung im Wesentlichen erhalten bleibt, so bildet letztere gewissermaassen das Modell oder den Grundtypus für alle die Körper, welche durch Substitution daraus ent-

stehen. Eine wesentliche Erweiterung erfuhr die Typentheorie jedoch erst durch die wichtige Entdeckung der sogenannten Ammoniakbasen, welche die chemische Wissenschaft den Untersuchungen von A. W. Hofmann (1849 und 1850) und von A. Würtz (1849) zu verdanken hat. Diese Ammoniakbasen, welche in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem Ammoniak besitzen, lassen sich nach ihrer Bildungsweise auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radicale ersetzt sind, z. B.:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Ammoniak   Methylamin   Dimethylamin   Trimethylamin.

Solche Ammoniake, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Radicale ersetzt sind, sind in sehr grosser Anzahl dargestellt worden. Da diese Verbindungen sämmtlich eine grosse Analogie mit dem Ammoniak selbst zeigen, so hat man dieselben als substituirte Ammoniake aufgefasst. Mit letzterer Annahme machte man gleichzeitig das Ammoniak: NH^3, zum Structurmodell oder zum Typus einer grossen Anzahl von Verbindungen, die sich ohne Zwang durch Substitution des Wasserstoffs durch organische Radicale davon ableiten lassen.

Durch die Untersuchungen von Williamson (1850) über die Aetherbildung, welche zu einer Verdoppelung der bisher für die Aether angenommenen Formeln führten, wurde dem Typus Ammoniak: NH^3, der Typus Wasser: H^2O, zur Seite gestellt und es wurden auch von letzterem zahlreiche organische Verbindungen abgeleitet, indem man sich den Wasserstoff hierin entweder ganz oder nur theilweise durch organische Radicale ersetzt dachte. So betrachtete man z. B. den Aethylalkohol: C^2H^6O, als Wasser: H^2O, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Aethyl: C^2H^5, ersetzt ist, den Aethyläther: $C^4H^{10}O$, dagegen als Wasser: H^2O, in dem beide Wasserstoffatome durch Aethyl: C^2H^5, vertreten sind:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$$

Wasser   Aethylalkohol   Aethyläther.

In gleicher Weise leitete man auch alle anderen einatomigen, d. h. die Gruppe OH nur einmal enthaltenden Alkohole und alle übrigen Aether von dem Typus Wasser ab. Auch auf die organischen Säuren dehnte Williamson diese Auffassungsweise aus und wurde hierin durch die von Gerhardt gemachte Entdeckung (1851) der Anhydride der einbasischen Säuren unterstützt. Nach typischer Schreibweise ist z. B. die Essigsäure: $C^2H^4O^2$, aufzufassen als Wasser, in dem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Acetyl: C^2H^3O, ersetzt ist, während das Essigsäureanhydrid als Wasser: H^2O, anzusehen ist, in welchem beide Wasserstoffatome durch Acetyl: C^2H^3O, vertreten sind:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ Wasser — $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure — $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ Essigsäureanhydrid.

Nachdem man auf diese Weise gefunden hatte, dass sich eine grosse Anzahl organischer Verbindungen in einfacher Weise von dem Ammoniak und von dem Wasser ableiten lassen, lag wohl der Gedanke nahe, auch alle übrigen organischen Körper in ähnlicher Weise mit einfachen anorganischen Verbindungen in Beziehung zu bringen. Namentlich war es Gerhardt, welcher diesen Grundgedanken der typischen Anschauungsweise weiter ausführte, indem er suchte, von den Molecülen der sogenannten Typen die Molecüle aller organischen Verbindungen durch Ersatz des Wasserstoffs durch organische Radicale abzuleiten. Als Haupt- oder Grundtypen, von denen die Molecüle der organischen Verbindungen in gedachter Weise abgeleitet wurden, wählte Gerhardt die Molecüle des Wasserstoffs, des Wassers, des Chlorwasserstoffs und des Ammoniaks:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

welchen später von anderen Chemikern noch das Molecül des Grubengases: CH^4, zugesellt wurde.

Neben diesen Haupt- oder Grundtypen stellte man noch Neben- oder abgeleitete Typen auf, zu welchen man, ausgehend von den Grundtypen, durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel oder durch Ersatz des Chlors durch Brom oder Jod, oder durch Ersatz des Stickstoffs durch Phosphor oder Arsen gelangte. Als abgeleitete Typen sind z. B. zu betrachten die Molecüle des Schwefelwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$, des Bromwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$, des Jodwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$, des Phosphorwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P$, des Arsenwasserstoffs: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}As$, etc. Für eine grössere Anzahl organischer Verbindungen reichten jedoch weder die Haupt-, noch die Nebentypen aus, da keine dieser beiden Arten von Typen eine ungezwungene Ableitung jener Körper gestattete. Zu letzteren Verbindungen gehörten besonders die mehratomigen, d. h. die Gruppe OH mehrmal enthaltenden Alkohole, die mehrbasischen Säuren, sowie Verbindungen überhaupt, welche mehrwerthige Radicale enthielten. Alle diese Körper machten die Aufstellung der sogenannten multiplen Typen unumgänglich nothwendig. Unter letzteren versteht man einfache Multipla der Haupt- oder der Nebentypen, deren Molecüle in Dampfform jedoch ebenfalls nur den Raum von zwei Volumen einnehmen. Man hat diese multiplen Typen auch als secundäre oder tertiäre bezeichnet, im Gegensatze zu den Haupttypen und den Nebentypen, welche man als primäre auffasste. Solche multiple Typen sind z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H^3\\Cl^3\end{matrix}\right\},\quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3,\quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2,\quad \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\\H^3\end{matrix}\right\}N^3 \text{ etc.}$$

Zu den Verbindungen, welche sich von multiplen Typen ableiten, zählen zum Beispiel:

$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$	$\left.\begin{matrix}C^4H^4O^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}N^2$
Aethylenglycol	Bernsteinsäure	Glycerin	Succinamid.

Mit der Aufstellung der multiplen Typen ging eine schärfere Unterscheidung der Werthigkeit der einzelnen Radicale Hand in Hand. Man unterschied zwischen ein-, zwei- und dreiatomigen, oder ein-, zwei- und dreiwerthigen Radicalen, je nachdem dieselben die Fähigkeit besassen, in den Typen ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff zu ersetzen, oder je nachdem sie ein, zwei oder drei freie Affinitätseinheiten enthielten (vergleiche S. 29). Die Unterscheidung der Radicale nach ihrer Werthigkeit fand nicht allein bei den organischen Radicalen statt, sondern wurde auch bald auf anorganische Atomcomplexe, welche den Charakter von Radicalen besitzen, ausgedehnt. So nahm man z. B. an in der Salpetersäure das einwerthige Radical Nitroxyl: NO^2, in der Schwefelsäure das zweiwerthige Radical Sulfoxyl: SO^2, in der Phosphorsäure das dreiwerthige Radical Phosphoryl: PO, etc. und schrieb die Formeln der betreffenden Säuren, ensprechend der typischen Anschauungsweise:

$\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}PO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$
Salpetersäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure.

Indem man so die wichtigsten der anorganischen Säuren, entsprechend den analogen organischen Verbindungen, vom Typus Wasser ableitete, übertrug man auch gleichzeitig die Typentheorie von dem organischen Gebiete auf das anorganische. Mit derselben Berechtigung, mit der die Typentheorie die organischen Verbindungen von den Typen durch Einführung von organischen Radicalen an Stelle von Wasserstoffatomen ableitete, suchte sie auch in analoger Weise die anorganischen Körper mit den gleichen Typen in Beziehung zu bringen, indem sie unter Berücksichtigung der Werthigkeit annahm, dass in denselben der Wasserstoff ganz oder theilweise durch andere Elemente oder durch anorganische Radicale ersetzt sei. Vom Typus Wasser leiten sich z. B. ab die anorganischen Verbindungen:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$
Wasser	Unterchlorige Säure	Kaliumhydroxyd	Kaliumoxyd

$\left.\begin{matrix}NO^2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\NO^2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\right\}O$
Salpetersäure	Kaliumnitrat	Salpetersäureanhydrid

$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}S\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}Ba\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}Sn\\Sn\end{matrix}\right\}O^2$
Wasser (secund. Typus)	Monothionige Säure	Baryum-hydroxyd	Zinnoxydul

$\left.\begin{matrix}SO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}Zn\\SO^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\}O^2$
Schwefelsäure	Zinksulfat etc.	Quecksilberoxyd

Bei der Anwendung der typischen Formeln ist jedoch zu berücksichtigen, gleichgültig, ob sie die Zusammensetzung organischer oder anorganischer Körper zum Ausdruck bringen, dass dieselben keineswegs ein Bild geben von der Lagerung der Atome innerhalb des Molecüls der betreffenden Verbindungen. Die typischen Formeln sind nichts Anderes, als eine einfache übersichtliche Schreibweise, aus der sich die verschiedenen Beziehungen, Analogien und Umsetzungen zwischen den einzelnen Verbindungen leicht in anschaulicher Weise erkennen lassen. Es würde daher dem Wesen der typischen Auffassungsweise bei Weitem mehr entsprechen, wenn dieselbe als Typenschreibweise und nicht als Typentheorie bezeichnet würde.

Trotzdem die Typenschreibweise die Constitution der Verbindungen in keiner Weise veranschaulicht, ist es doch nicht zu verkennen, dass sie einen wesentlichen Einfluss auf die Entwickelung der Chemie, besonders der organischen Chemie, ausübte, indem sie eine übersichtliche und anschauliche Classification einer grossen Anzahl von Verbindungen nach einem einfachen Principe ermöglichte. Erst mit der weiteren Entwickelung der Chemie und mit der zunehmenden Complication der einzelnen Verbindungen stellte es sich allmälig heraus, dass die Typenschreibweise, abgesehen davon, dass sie keinen tieferen Einblick in die Constitution der Körper gestattete, unzureichend war für die Erklärung zahlreicher chemischer Vorgänge und Erscheinungen. Die Anhänger der Typenschreibweise suchten zwar diesen Mängeln durch die Aufstellung neuer, complicirterer Typen, der sogenannten gemischten oder Combinationstypen (Vereinigung zweier verschiedener Typen zu einem Molecül, z. B. H.H, HH.O; NH_3, HH.O) zu begegnen, ohne jedoch dieselben zu beseitigen. Ja, es ging sogar durch diese complicirten Typen die ursprüngliche Klarheit und Uebersichtlichkeit der typischen Schreibweise mehr oder minder verloren.

Diese Mängel der Typenschreibweise und vor Allem das Bestreben, einen tieferen Einblick zu gewinnen in die Constitution der Verbindungen und in die Lagerung der Atome innerhalb der Verbindungsmolecüle drängten allmälig zu einer eingehenderen Begründung der Affinitätserscheinungen und führten so zu der gegenwärtig herrschenden Theorie der chemischen Structur.

Theorie der chemischen Structur.

Diese Theorie, welche auch als die *Theorie der Atomverkettung* oder der *Bindung der Elementatome in den Verbindungsmolecülen* bezeichnet wird, sucht die Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzuführen auf die Natur und die Anordnung der sie zusammensetzenden Elementatome. Die Formeln, welcher sich die Theorie der chemischen Structur zu diesem Zwecke bedient, sind die Structur- oder Constitutionsformeln (siehe S. 21 u. f.). Unter Zugrundelegung der Lehre der Valenz oder Werthigkeit der Elementatome (siehe I. anorgan. Theil, S. 90 u. f.) sucht die Structurtheorie speciell die Eigenschaften der organischen Verbindungen von der Natur des Kohlenstoffs abzuleiten.

Aus der Betrachtung der einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs geht hervor, dass derselbe ein *vierwerthiges Element* ist, mithin vier freie Affinitätseinheiten besitzt. Sind diese vier freien Affinitätseinheiten durch andere Elemente gesättigt, so ist das Kohlenstoffatom nicht mehr im Stande, weitere Elementatome zu binden. Sind dagegen von den vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs eine oder mehrere nicht befriedigt, so ist eine derartige Verbindung eine *ungesättigte*. Gesättigte Kohlenstoffverbindungen sind z. B.:



Methan — Kohlensäureanhydrid — Schwefelkohlenstoff — Cyanwasserstoff

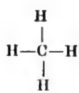
etc.

Als ungesättigte Kohlenstoffverbindungen fungiren z. B.:



etc.

Die einfachste organische Verbindung, welche sich von einem Atom Kohlenstoff ableitet, ist das Sumpfgas oder Methan. In letzterem sind die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs durch vier Atome des einwerthigen Wasserstoffs gesättigt:

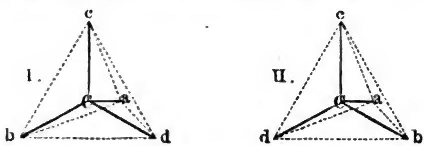


Durch die vorstehende Formel: CH^4, in welcher die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs durch Striche markirt sind, soll jedoch *keineswegs* ausgedrückt werden, dass diese vier Affinitätseinheiten, bezüglich die dieselben sättigenden vier Wasserstoffatome, *in einer Ebene liegen*,

sondern sollen nur die Valenzen des Kohlenstoffatoms ihrer Bindungsweise nach zum Ausdruck gelangen. Dass die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms nicht in einer Ebene liegen können, geht aus folgenden Erwägungen hervor. Wäre dies der Fall, so müssten theoretisch zwei verschiedene Verbindungen: Caabb, zwei verschiedene Verbindungen: Caabc, und sogar drei verschiedene Verbindungen: Cabcd (a, b, c, d sollen verschiedene einwerthige Elemente oder einwerthige Atomcomplexe vorstellen) existiren:

b	a	b	b	b	c	d
a—C—a	a—C—b	a—C—c	a—C—a	a—C—c	a—C—d	a—C—b
b	b	a	c	d	b	c
I.	II.	I.	II.	I.	II.	III.

Bisher existiren jedoch von der Verbindung Caabb, z. B. von dem Dichlormethan: C(H, H, Cl, Cl), und von der Verbindung Caabc, z. B. dem Dibromnitromethan: C(H, Br, Br, N O²), nicht zwei, sondern nur je ein Vertreter, von einer Verbindung Cabcd, z. B. von der Aethylidenmilchsäure: C(CH³, CO.OH, OH, H), nicht drei, sondern nur zwei verschiedene. Diese Thatsache findet eine einfache Erklärung, wenn man annimmt, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms räumlich derartig vertheilt sind, dass sie vom Mittelpunkte eines Tetraëders (in welchen man sich das C-Atom placirt zu denken hat) nach den vier Ecken desselben gerichtet sind. Unter diesen Bedingungen ist nur je eine Verbindung Caabb und Caabc, dagegen sind zwei und nicht mehr Verbindungen Cabcd denkbar*):

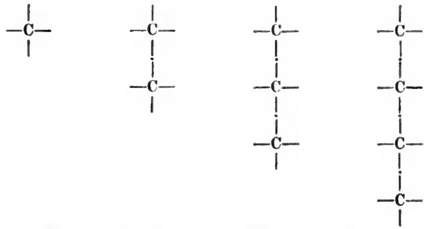


Die beiden Systeme I. und II. sind nicht identisch, vielmehr verhalten sie sich wie das Bild zum Spiegelbilde; dieselben können daher auch durch keine Drehung zur Deckung gebracht werden. Die Reihenfolge

*) Es lässt sich dies leicht veranschaulichen, wenn man die Ecken zweier aus Pappe geklebten Tetraëder mit vier verschiedenen Farben bemalt. Hierdurch entstehen zwei symmetrische, sich wie Bild und Spiegelbild verhaltende, aber nicht identische Körper.

von bcd bewegt sich in I. in der Richtung des Uhrzeigers, in II. in umgekehrter Richtung.

Die einzelnen Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms sind *unter sich gleichwerthig*, da von dem Methan sich *nur je ein* Monosubstitutionsproduct, z. B. nur je ein CH^3Cl, $CH^3.NH^2$, $CH^3.OH$ etc., ableitet. Vereinigen sich zwei Atome Kohlenstoff mit einander, so ist die einfachste Art der Vereinigung die, dass sie sich mit je einer Affinitätseinheit gegenseitig binden. Jedes der beiden Kohlenstoffatome behält somit noch drei, beide Kohlenstoffatome zusammen also sechs freie Valenzen, welche durch andere Elementatome gesättigt werden können. Eine derartige, aus zwei Atomen bestehende Kohlenstoffgruppe: C^2, fungirt somit als sechswerthig. Vereinigen sich drei Atome Kohlenstoff in gleicher Weise, so werden von den in Summa vorhandenen zwölf Valenzen vier zur gegenseitigen Bindung verwendet, so dass mithin noch acht Valenzen ungesättigt bleiben, die Gruppe C^3 also achtwerthig auftritt. Verbinden sich vier Atome Kohlenstoff mit je einer Affinitätseinheit, so enthält die so entstehende Gruppe C^4 noch zehn freie Valenzen:



Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom erhöht sich somit bei obiger Bindungsweise die Zahl der freien Valenzen um zwei. Ein aus n Atomen Kohlenstoff bestehendes Molecül wird daher bei je einfacher Bindung zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen $2n + 2$ freie Valenzen enthalten.

Die Zahl der mit einander durch gegenseitige Bindung vereinigten Kohlenstoffatome, welche in einem Molecüle vorhanden sein kann, kann die Zahl vier bei Weitem überschreiten, indem der Kohlenstoff die Fähigkeit besitzt, sich in sehr grosser Atomanzahl, bis zu dreissig und mehr, zu Atomgruppen zu vereinigen. Derartige, durch gegenseitige Bindung mit einander vereinigte Gruppen oder Complexe von Kohlenstoffatomen bezeichnet man als *Kohlenstoffkerne*.

Werden in den vorstehenden Kohlenstoffkernen sämmtliche freie Valenzen durch Wasserstoff gesättigt, so entstehen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen — Kohlenwasserstoffe —, in denen die einzelnen Kohlenstoffatome nur durch je eine Affinitätseinheit zusammengehalten werden, oder die Kohlenstoffatome sich nur in *einfacher Bindung* befinden, z. B.: C^2H^6 Aethan, C^3H^8 Propan, C^4H^{10} Butan, C^5H^{12} Pentan etc.

Die Reihe letzterer Kohlenwasserstoffe bezeichnet man als die der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Von diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen lässt sich eine grosse Anzahl von organischen, ebenfalls gesättigten, die Kohlenstoffatome nur in einfacher Bindung enthaltenden Verbindungen dadurch ableiten, dass der Wasserstoff durch andere einwerthige Elemente oder durch einwerthige Atomgruppen ersetzt — substituirt — wird. Wird z. B. ein Atom Wasserstoff in diesen Kohlenwasserstoffen durch Chlor, Brom, Jod oder durch die einwerthigen Gruppen OH: Hydroxyl, NH^2: Amid, COOH: Carboxyl etc. ersetzt, so enthalten die dadurch entstandenen Verbindungen einen gemeinsamen, unangegriffenen Rest des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs in Gestalt eines einwerthigen Radicales (siehe S. 28):

$C^2H^5\,Cl$,	$C^2H^5\,Br$,	$C^2H^5\,J$,	$C^2H^5\,.\,OH$,	$C^2H^5\,.\,NH^2$,	$C^2H^5\,.\,COOH$
$C^3H^7\,Cl$,	$C^3H^7\,Br$,	$C^3H^7\,J$,	$C^3H^7\,.\,OH$,	$C^3H^7\,.\,NH^2$,	$C^3H^7\,.\,COOH$
$C^4H^9\,Cl$,	$C^4H^9\,Br$,	$C^4H^9\,J$,	$C^4H^9\,.\,OH$,	$C^4H^9\,.\,NH^2$,	$C^4H^9\,.\,COOH$
$C^5H^{11}Cl$,	$C^5H^{11}Br$,	$C^5H^{11}J$,	$C^5H^{11}\,.\,OH$,	$C^5H^{11}\,.\,NH^2$,	$C^5H^{11}\,.\,COOH$

etc.

Die Radicale C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9, C^5H^{11} etc. fungiren als einwerthige, da sie sämmtlich nur noch eine freie Affinitätseinheit besitzen, mithin auch nur ein Atom eines einwerthigen Elementes oder eine einwerthige Atomgruppe zu binden vermögen. Diese einwerthigen oder einatomigen Radicale, welche ihrer Zusammensetzung nach auch als Alkoholradicale bezeichnet werden, enthalten somit nur ein Atom Wasserstoff weniger als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe, so dass letztere als die Wasserstoffverbindungen dieser Radicale aufgefasst werden können.

Werden in obigen Kohlenwasserstoffen gleichzeitig zwei Atome Wasserstoff durch einwerthige Elemente oder durch einwerthige Atomgruppen ersetzt, so enthalten die hierdurch entstandenen Verbindungen je ein zweiwerthiges Radical, nämlich die Reste C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8, C^5H^{10} etc.:

$$C^2H^4Cl^2,\quad C^2H^4Br^2,\quad C^2H^4J^2,\quad C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases},\quad C^2H^4\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases},\quad C^2H^4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

$$C^3H^6Cl^2,\quad C^3H^6Br^2,\quad C^3H^6J^2,\quad C^3H^6\begin{cases}OH\\OH\end{cases},\quad C^3H^6\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases},\quad C^3H^6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

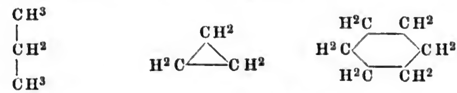
etc.

In ähnlicher Weise entstehen durch Ersatz von drei und mehr Wasserstoffatomen obiger Kohlenwasserstoffe durch drei und mehr Atome einwerthiger Elemente oder durch drei und mehr einwerthige Atomgruppen, Reste, welche als drei- und mehrwerthige Radicale fungiren.

Die Werthigkeit eines organischen Radicals wird bedingt durch die Werthigkeit des darin enthaltenen Kohlenstoffkernes und die Anzahl von Valenzen, mit denen andere Elementatome an letzteren gebunden sind. Aus der Differenz letzterer beiden Factoren ergiebt sich die Werthigkeit des betreffenden Radicals. So ist z. B. das Radical Aethyl

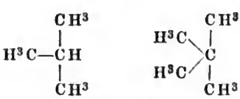
C^2H^5 einwerthig, weil der Kohlenstoffkern C^2 an sich, wie oben erörtert, sechswerthig ist und von diesen sechs Valenzen fünf durch fünf Atome des einwerthigen Wasserstoffs befriedigt sind. In dem Aethyl: C^2H^5, ist somit nur noch *eine* $(6 - 5 = 1)$ Affinitätseinheit ungebunden vorhanden. Dasselbe gilt für alle Alkoholradicale der Formel C^nH^{2n+1}. Radicale der Formel C^nH^{2n}, z. B.: C^2H^4, C^3H^6, C^4H^8 etc., müssen hiernach als zweiwerthige fungiren. In ähnlicher Weise lässt sich auch die Werthigkeit von organischen Radicalen bemessen, welche ausser einwerthigen Elementen noch zwei- oder mehrwerthige Elemente enthalten. So ist z. B. das Radical der Essigsäure, C^2H^3O: Acetyl, einwerthig, da der Kohlenstoffkern C^2 bei einfacher Bindung sechswerthig ist, und das hier angelagerte Sauerstoffatom zwei, die Wasserstoffatome drei, in Summa also fünf Valenzen repräsentiren.

Sind in einem Kohlenstoffkerne die einzelnen Kohlenstoffatome derartig mit einander vereinigt, dass jedes derselben nur mit einem oder mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, die Endkohlenstoffatome der Reihe aber nicht mit einander verbunden sind, so bildet ein solcher Kohlenstoffkern eine *einfache, offene Kette*, oder eine *normale Kette* von Kohlenstoffatomen. Sind dagegen die endständigen Kohlenstoffatome einer derartigen Kohlenstoffkette ebenfalls durch gegenseitige Bindung mit einander vereinigt, so entsteht eine *geschlossene Kette* oder ein *Kohlenstoffring*, dessen Einzelatome sich in *ringförmiger* oder *cyclischer* Bindung befinden:



Offene Kette Kohlenstoffring.

Seitenketten oder *Nebenketten* entstehen dadurch, dass mit einem Kohlenstoffatome, welches innerhalb der Kette mit noch zwei anderen verbunden ist, noch ein drittes oder viertes Kohlenstoffatom in Verbindung tritt, z. B.:



Seitenketten.

In der Fähigkeit, welche der Kohlenstoff besitzt, eine sehr grosse Anzahl seiner Atome durch gegenseitige theilweise Sättigung ihrer Affinitäten ketten- oder ringförmig mit einander zu verbinden, ist die Ursache zu suchen, dass die Kohlenstoffverbindungen an Zahl und Mannigfaltigkeit die aller anderen Elemente, denen jene Eigenthümlichkeit mehr oder minder abgeht, übertreffen.

Werden in dem Kohlenwasserstoffe: CH^4, ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwerthige Elemente oder durch einwerthige Atomgruppen ersetzt, so ist es gleichgültig, welche von den vorhandenen Wasserstoffatomen hierbei vertreten werden, da die einzelnen Ersatzstellen in dem Methan: CH^4, wie bereits S. 42 erörtert ist, vollkommen gleichwerthig sind. Dasselbe gilt auch für das Aethan: C^2H^6, wenn in demselben nur ein Atom Wasserstoff substituirt wird. Die Verbindungen: $\begin{array}{l}CH^2Cl\\ CH^3\end{array}$ und $\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH^2Cl\end{array}$ sind vollständig identisch. Anders gestalten sich jedoch die Verhältnisse bei der Substitution in Kohlenwasserstoffen von drei und mehr Atomen Kohlenstoff, indem hier die Stelle, an welcher die Substitution stattfindet, von Einfluss ist auf die Natur des hierdurch entstehenden Körpers. Die Verbindungen:

$$\begin{array}{l}CH^2Cl\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^3\end{array} \text{ und } \begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CHCl,\\ |\\ CH^3\end{array} \text{ ferner } \begin{array}{l}CH^2.OH\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^3\end{array} \text{ und } \begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CH^3\end{array}$$

sind durchaus von einander verschieden, da die Eintrittsstelle oder der chemische Ort des Chloratoms oder der Hydroxylgruppe in beiden Körpern nicht gleichwerthig ist.

In dem Maasse, wie die Zahl der Kohlenstoffatome in den betreffenden Kohlenwasserstoffen steigt, muss naturgemäss auch die Anzahl der der Theorie nach möglichen Substitutionsproducte wachsen, eine Folgerung, welche durch die Erfahrung nur bestätigt wird. So sind z. B. von dem Kohlenwasserstoffe: C^4H^{10}, der Theorie nach vier Monosubstitutionsproducte möglich, welche in Wirklichkeit auch bekannt sind, z. B.:

$$\begin{array}{l}CH^2Cl\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^3\end{array} \quad \begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^3\end{array} \quad \begin{array}{c}CH^3\;CH^2Cl\\ \diagdown\;\diagup\\ CH\\ |\\ CH^3\end{array} \quad \begin{array}{c}CH^3\;CH^3\\ \diagdown\;\diagup\\ CCl\\ |\\ CH^3\end{array}$$

Bei dem Kohlenwasserstoff: C^5H^{12}, steigt die Zahl der möglichen Monosubstitutionsproducte schon auf acht, bei dem Kohlenwasserstoff: C^6H^{14}, auf sechszehn etc.

Ist auch von diesen der Theorie nach möglichen Substitutionsproducten jener Reihe von Kohlenwasserstoffen bis jetzt nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl bekannt, so ist doch die Darstellbarkeit derselben kaum zu bezweifeln.

Werden in diesen Kohlenwasserstoffen gleichzeitig zwei Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt, so entstehen hierdurch Verbindungen, welche an Zahl und Mannigfaltigkeit die der Theorie nach möglichen Monosubstitutionsproducte noch bei Weitem übertreffen. So leiten sich z. B. von dem Aethan: C^2H^6, schon

zwei Dichlorsubstitutionsproducte ab, welche in Folge der Verschiedenheiten, die die chemischen Orte der Chloratome zeigen, wesentlich in ihren Eigenschaften von einander abweichen:

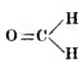
$CH^{2}Cl$	CH^{3}
|	|
$CH^{2}Cl$	$CHCl^{2}$
Aethylenchlorid	Aethylidenchlorid.

Bei dem Propan: $C^{3}H^{8}$, steigt die Zahl der möglichen und thatsächlich auch bekannten Dichlorsubstitutionsproducte bereits auf vier:

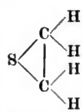
$CHCl^{2}$	CH^{3}	$CH^{2}Cl$	$CH^{2}Cl$
|	|	|	|
CH^{2}	CCl^{2}	$CHCl$	CH^{2}
|	|	|	|
CH^{3}	CH^{3}	CH^{3}	$CH^{2}Cl$.

Die Anzahl der Disubstitutionsproducte, welche sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, wird eine noch viel beträchtlichere, wenn die substituirenden Elemente oder die substituirenden Atomgruppen nicht, wie in vorstehenden Beispielen, einander gleich, sondern von einander verschieden sind, so z. B. Wasserstoffatome gleichzeitig durch Chlor und Brom oder durch die Gruppen OH und NH^{2} ersetzt werden.

Werden an einem Kohlenstoffatome oder an einem Kohlenstoffkerne Affinitäten durch **mehrwerthige** Elemente befriedigt, so können letztere entweder mit ihren sämmtlichen Valenzen an Kohlenstoff gebunden sein, oder nur mit einem Theile derselben. In letzterem Falle sind die nicht durch Kohlenstoff gesättigten Valenzen jener mehrwerthigen Elemente durch andere Elemente befriedigt. In den Verbindungen:



Ameisensäurealdehyd

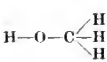


Aethylensulfid

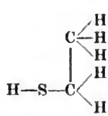


Cyanwasserstoff

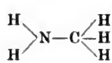
sind z. B. die gesammten Affinitätseinheiten des Sauerstoffs, Schwefels und Stickstoffs durch Valenzen des Kohlenstoffs gesättigt. In den Verbindungen:



Methylalkohol



Aethylmercaptan

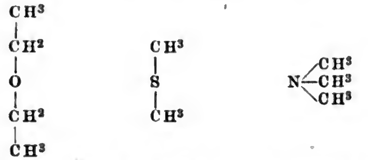


Methylamin

sind dagegen die Elemente Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff nur durch je eine Affinitätseinheit an Kohlenstoff gebunden, die noch übrigbleibenden dagegen durch Wasserstoff gesättigt.

In zahlreichen organischen Verbindungen sind die Atome mehrwerthiger Elemente auch in der Weise gebunden, dass die einzelnen

Affinitätseinheiten derselben nicht durch die Valenzen nur *eines* Kohlenstoffkernes, sondern von *zwei* oder *mehreren* Kohlenstoffkernen gesättigt sind, z. B.:



Aethyläther Methylsulfid Trimethylamin.

Durch letztere Art der Bindung entstehen Molecüle organischer Verbindung mit *mehreren Kohlenstoffkernen.*

Vereinigen sich zwei Kohlenstoffatome zu einem Kohlenstoffkerne, so ist, wie oben erörtert wurde, der einfachste und nächstliegende Fall der, dass sie sich durch je eine Affinitätseinheit gegenseitig binden, die Kohlenstoffatome mithin durch *einfache Bindung* zusammengehalten werden. Es sind jedoch eine beträchtliche Anzahl von organischen Verbindungen bekannt, deren chemisches Verhalten mit obiger Annahme nicht im Einklang steht, sondern darauf hinweist, dass zwei Kohlenstoffatome sich auch durch *mehr als eine Valenz*, nämlich durch *zwei* oder *drei Valenzen* gegenseitig binden, mithin durch *doppelte*, beziiglich durch *dreifache* Bindung zusammengehalten werden können, z. B.:



Vereinigen sich zwei Kohlenstoffatome durch doppelte Bindung, so tritt der hierdurch entstandene Kohlenstoffkern vierwerthig auf, indem von den ursprünglich vorhandenen acht Affinitätseinheiten je zwei, in Summa also vier, zur gegenseitigen Bindung verwendet werden. Ist in einer offenen Kohlenstoffkette nur eine derartige doppelte Bindung vorhanden, sind die übrigen Bindungen dagegen sämmtlich einfacher Natur, so beträgt die Zahl der ungesättigten Valenzen $2n$, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome gleich n ist:

n Atome Kohlenstoff besitzen $4n$ freie Valenzen, von diesen werden bei je einfacher Bindung $2(n-1)$ Valenzen und ausserdem zu einer doppelten Bindung noch zwei Valenzen zur gegenseitigen Bindung verbraucht, die Zahl der noch ungesättigten Affinitätseinheiten ergiebt sich mithin als:

$$[4n - 2(n-1)] - 2 = 2n.$$

Durch eine ähnliche Betrachtung ergiebt sich die Zahl der freien Valenzen für eine offene Kohlenstoffkette, in der von n Kohlenstoffatomen zwei durch dreifache, die übrigen durch einfache Bindung vereinigt sind, als $2n-2$:

$$[4n - 2(n-1)] - 4 = 2n - 2.$$

Alle organischen Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome **nur in einfacher Bindung** enthalten, bilden eine Gruppe von Körpern, die man als die **Fettkörper** bezeichnet, weil die einbasischen, dieser Gruppe angehörenden Säuren fertig gebildet in den pflanzlichen und thierischen Fetten vorkommen. Erleiden die Fettkörper durch Einwirkung von Halogenen eine Umsetzung, so findet dieselbe meist durch **Substitution** statt, d. h. es treten dabei Halogenatome an die Stelle von Wasserstoffatomen, unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff, z. B.:

CH^3				CH^2Cl		
$\vert$	+	2 Cl	=	$\vert$	+	HCl
CH^3				CH^3		
Aethan		Chlor		Monochloräthan		Chlorwasserstoff
CH^3				CH^2Br		
$\vert$	+	2 Br	=	$\vert$	+	HBr
$CO.OH$				$CO.OH$		
Essigsäure		Brom		Monobromessigsäure		Bromwasserstoff.

Die organischen Verbindungen, deren Kohlenstoffatome zum Theil durch doppelte oder dreifache Bindung zusammengehalten werden, zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie sich leicht in Körper überführen lassen, in welchen die Kohlenstoffatome nur einfach mit einander verbunden sind — Fettkörper —. Diese Ueberführung einer **mehrfachen Bindung** in eine **einfache** wird bewirkt durch Aufnahme von Wasserstoff oder durch Vereinigung mit Halogenen, und zwar vollzieht sich die Aufnahme dieser Elemente durch einfache **Addition**, z. B.:

CH^2				CH^3
$\Vert$	+	2 H	=	$\vert$
CH^2				CH^3
Aethylen		Wasserstoff		Aethan
CH				$CHBr^2$
$\vert\vert\vert$	+	4 Br	=	$\vert$
CH				$CHBr^2$
Acetylen		Brom		Tetrabromäthan
CH^2				CH^3
$\Vert$				$\vert$
CH	+	2 H	=	CH^2
$\vert$				$\vert$
$CH^2.OH$				$CH^2.OH$
Allylalkohol		Wasserstoff		Propylalkohol.

Umgekehrt können Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper durch Austritt von Wasserstoff- oder von Halogenatomen in Verbindungen mit mehrfacher Bindung übergeführt werden, z. B.:

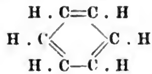
		CH^3		
		$\vert$		
CH^3		CH		
2 $\vert$	=	$\Vert$	+	H^2O
$CO.H$		CH		
		$\vert$		
		$CO.H$		
Acetaldehyd		Crotonaldehyd		Wasser

$$\begin{array}{ccccc} CH^2Cl & & CH^2 & & \\ | & = & \| & + & HCl \\ CH^2Cl & & CHCl & & \\ \text{Aethylenchlorid} & & \text{Monochloräthylen} & & \text{Chlorwasserstoff} \end{array}$$

Wegen der Eigenschaft, sich mit Wasserstoff- oder Halogenatomen durch *Addition* direct zu vereinigen, hat man die Verbindungen, welche die Kohlenstoffatome zum Theil in mehrfacher Bindung enthalten, auch als *ungesättigte* bezeichnet. Bei dieser Bezeichnung ging man von der Annahme aus, dass in den Molecülen dieser Verbindungen wirklich freie, also nicht durch andere Atome gesättigte Valenzen vorhanden seien. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass, mit Ausnahme des Kohlenoxyds: CO, überhaupt wirkliche ungesättigte Verbindungen des Kohlenstoffs existiren. Auch die scheinbar ungesättigten Verbindungen repräsentiren im isolirten Zustande gesättigte Molecüle, da in denselben die Kohlenstoffatome theilweise durch mehr als je eine Affinität mit einander verbunden sind. Obschon in Folge dessen die Annahme ungesättigter Verbindungen gegenwärtig aufgegeben ist, hat man doch diese Bezeichnung für Verbindungen beibehalten, welche die Kohlenstoffatome zum Theil in mehrfacher Bindung enthalten, während man Körper, in denen die Kohlenstoffatome sich sämmtlich nur in einfacher Bindung befinden, als *gesättigte* Verbindungen bezeichnet.

Die *gesättigten*, bezüglich die sogenannten *ungesättigten Verbindungen kennzeichnen sich als solche besonders durch ihr Verhalten gegen die Halogene*. Während die *gesättigten Verbindungen* unter dem Einflusse der Halogene, unter *Entwickelung von Halogenwasserstoff*, *Halogensubstitutionsproducte* liefern, bilden die sogenannten *ungesättigten Verbindungen* mit den Halogenen, unter Aufhebung der mehrfachen Kohlenstoffbindungen, *directe Additionsproducte* (vgl. S. 47 u. 48). Die sogenannten ungesättigten Verbindungen, welche nur *eine* doppelte Bindung enthalten, addiren hierbei *zwei* Atome Halogen, diejenigen, welche *zweimal* eine doppelte Bindung oder *einmal* eine dreifache Bindung enthalten, addiren dagegen je vier Atome Halogen.

In zahlreichen organischen Verbindungen ist zwischen den Kohlenstoffatomen nicht nur *eine* doppelte Bindung vorhanden, sondern deren zwei oder mehrere. Letzteres ist besonders der Fall in einer Gruppe kohlenstoffreicher und relativ wasserstoffarmer Verbindungen, welche man mit dem Namen der *aromatischen Verbindungen* zusammenfasst. Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol: C^6H^6, in welchem von den 24 Affinitätseinheiten der vorhandenen sechs Atome Kohlenstoff, 18 durch gegenseitige Bindung befriedigt sind, mithin nur sechs freie Valenzen übrig bleiben. Diese Thatsache findet am einfachsten eine Erklärung durch die Annahme eines *geschlossenen Kohlenstoffringes*, in welchem die einzelnen Kohlenstoffatome abwechselnd durch einfache und durch doppelte Bindung zusammengehalten werden:



Die Zahl der Wasserstoffatome, welche ein Kohlenwasserstoff enthält, gleichgültig, ob die Bindung zwischen den einzelnen Kohlenstoffatomen eine einfache oder zum Theil eine mehrfache ist, muss in Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs stets eine **gerade** sein. In gleicher Weise bedingt auch die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, dass die Summe der Atome ein-, drei- oder fünfwerthiger Elemente, welche sich in dem Molecül einer organischen Verbindung befinden, ebenfalls eine **gerade** sein muss, da die Summe der Affinitätseinheiten der das Molecül einer organischen Verbindung zusammensetzenden Atome stets durch eine gerade Zahl ausgedrückt wird. Letzteres Gesetz bezeichnet man als das der **paaren Atomzahlen**.

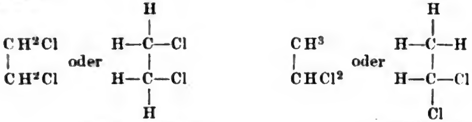
Bei Anwendung der Theorie der chemischen Structur ist jedoch nicht ausser Acht zu lassen, dass dieselbe auf einer ganzen Reihe von Hypothesen beruht, mit deren Fall auch diese Theorie zu einer unhaltbaren wird. Abgesehen von der schwankenden Werthigkeit der Elementatome (vergl. I. anorgan. Theil, S. 95) und dem hierdurch bedingten schwankenden Begriffe der gesättigten und ungesättigten Molecüle ist die Annahme, dass sich die Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen durch gegenseitige ein- oder mehrfache Bindung ketten- oder ringförmig aneinanderreihen, eine hypothetische, vorläufig durch Nichts bewiesene. Trotz dieser hypothetischen Grundlage, auf welcher die Theorie von der Atomverkettung beruht, ist dieselbe doch für die Entwickelung der organischen Chemie von unschätzbarem Werth, denn sie ist nicht allein im Stande, die wichtigsten Erscheinungen in bündiger und einleuchtender Weise zu erklären, sondern sie hat auch zur Entdeckung einer überraschend grossen Anzahl von Verbindungen geführt, welche auf Grund der Theorie der chemischen Structur sich voraussehen liessen.

Isomerie.

Bei dem Studium der organischen Verbindungen beobachtet man nicht selten das Auftreten von Körpern, welche bei **gleicher procentischer Zusammensetzung, gleicher empirischer Formel und gleicher Moleculargrösse verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften** besitzen. Solche Verbindungen werden **isomere** genannt (von ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Die Ursache dieser eigenthümlichen Erscheinung ist zurückzuführen auf die verschiedene Anordnung, welche die einzelnen Elementatome innerhalb des Molecüls der betreffenden Verbindungen haben.

Als **Aethylenchlorid** und als **Aethylidenchlorid** finden z. B. zwei Verbindungen arzneiliche Anwendung, welche die gleiche procentische Zusammensetzung „C: 24,24. H: 4,04, Cl: 71,72“, gleiche empirische Formel: $C^2H^4Cl^2$,

gleiche Moleculargrösse: 49,5 (H = 1), besitzen und dessen ungeachtet in ihren Eigenschaften vollständig von einander abweichen. Während das Aethylenchlorid bei 85° C. siedet und ein specif. Gewicht von 1,254 bei 15° besitzt, liegt der Siedepunkt des Aethylidenchlorids bei 58,5° und beträgt das specif. Gewicht des letzteren bei 15° nur 1,181 bis 1,182. Diese Verschiedenheit der Eigenschaften dieser beiden Körper findet eine Erklärung in der verschiedenen Lagerung, welche die einzelnen Atome innerhalb der Molecüle dieser Verbindungen besitzen:



Aethylenchlorid — Aethylidenchlorid.

In dem Aethylenchlorid sind somit die beiden vorhandenen Chloratome symmetrisch vertheilt, d. h. an jedes der beiden Kohlenstoffatome ist je ein Atom Chlor gebunden, während in dem Aethylidenchlorid die beiden Chloratome nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung stehen.

Je nach der Art der Anordnung, welche die Elementatome in den Molecülen isomerer Verbindungen haben, unterscheidet man Isomerie im engeren Sinne oder Structurisomerie, und Isomerie im weiteren Sinne oder Metamerie.

a) Isomerie im engeren Sinne oder Structurisomerie.

Die hierher gehörigen isomeren Verbindungen enthalten nur je einen Kohlenstoffkern mit je gleichem Kohlenstoffgehalte, d. h. alle in diesen Körpern vorhandenen Kohlenstoffatome stehen direct mit einander in Verbindung. Der Grund der Verschiedenheit, welche derartig isomere Körper in ihren Eigenschaften zeigen, liegt daher entweder in der verschiedenartigen Structur dieser aus einer gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffkerne, d. h. in der verschiedenen Gruppirung der Kohlenstoffatome zu einander innerhalb dieser Kohlenstoffkerne, oder in der verschiedenartigen Vertheilung der mit ein und demselben, gleichatomigen Kohlenstoffkerne in Verbindung stehenden Elemente.

Isomere der ersteren Art sind z. B. die beiden Kohlenwasserstoffe: C^4H^{10}, bei welchen die Isomerie auf eine verschiedenartige Gruppirung der Kohlenstoffatome zu einander innerhalb des gleichatomigen Kohlenstoffkernes C^4 zurückzuführen ist:



Butan (Siedepunkt + 1°) — Isobutan. (Siedepunkt — 17°)

4*

Isomer in Folge verschiedener Vertheilung der mit ein und demselben Kohlenstoffkerne in Verbindung stehenden Elemente sind z. B. die beiden oben erwähnten Verbindungen, das Aethylenchlorid und das Aethylidenchlorid, ferner die Gährungs- oder Aethylidenmilchsäure und die Aethylenmilchsäure:

Gährungsmilchsäure	Aethylenmilchsäure.
CH^3	$CH^2 . OH$
|	|
$CH . OH$	CH^2
|	|
$CO . OH$	$CO . OH$

Dasselbe gilt von den Verbindungen der Molecularformel C^3H^6O:

Aceton (Siedepunkt 56°)	Allylalkohol. (Siedepunkt 96° bis 97°)
CH^3	CH^2
|	||
CO	CH
|	|
CH^3	$CH^2 . OH$

In dem Maasse, wie die Zahl der Kohlenstoffatome in den Molecülen der organischen Verbindungen, bezüglich in den darin enthaltenen Kohlenstoffkernen steigt, wächst naturgemäss auch die Verschiedenartigkeit, welche in der Stellung obwalten kann, die die einzelnen Kohlenstoffatome einestheils zu einander, anderentheils auch zu den übrigen mit ihnen in Verbindung stehenden Elementen einzunehmen vermögen. Je kohlenstoffreicher daher die organischen Körper sind, um so zahlreicher müssen auch die der Theorie nach möglichen Isomeriefälle sein, eine Annahme, welche durch das Studium derartiger Verbindungen eine vollkommene Bestätigung findet.

Wird auch die Mehrzahl der Isomerien durch die gewöhnlichen Structurformeln in bündiger Weise erklärt, so giebt es doch eine nicht unbeträchtliche Zahl von Isomeriefällen, wo jene sich als unzureichend erweisen. Die Ursache hiervon ist in dem Umstande zu suchen, dass die gewöhnlichen Structurformeln kein volles Bild der chemischen Constitution der betreffenden Verbindungen geben, da sie von der räumlichen Lagerung der Atome abstrahiren.

Verbindungen, deren Isomerie von der gewöhnlichen abweicht, die daher durch die gewöhnlichen Structurformeln nicht zum Ausdruck kommt, hat man formell als alloisomere und die Erscheinung selbst als Alloisomerie bezeichnet. Eine Erklärung dieser Isomeriefälle erstrebt man durch räumliche Vorstellungen über die gegenseitige Gruppirung der Atome im Molecül. Die hierzu erforderlichen Structurformeln werden als räumliche, oder als geometrische, oder als stereochemische bezeichnet. Letztere dienen zur Erklärung der physikalischen Isomerie im Besonderen, sowie der Stereoisomerie oder geometrischen Isomerie im Allgemeinen.

Physikalische Isomerie.

(Geometrische Isomerie oder Stereoisomerie.)

Eine besondere Art der Structurisomerie bildet, wie bereits erwähnt, die sogenannte **physikalische Isomerie**. Einige organische Verbindungen von gleicher Molecularformel zeigen bei anscheinend gleicher chemischer Constitution und im Wesentlichen gleichem chemischen Verhalten gewisse physikalische Verschiedenheiten, namentlich in dem Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl. Während die eine Art dieser isomeren Verbindungen ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, **optisch inactiv**, ist, dreht die andere Art derselben die Polarisationsebene des Lichtes, ist **optisch activ**. Solche isomere Verbindungen bezeichnet man als **physikalisch isomere**.

So kennt man z. B. drei Säuren von der Molecularformel: $C^3H^6O^3$, welche als Aethylidenmilchsäure zu bezeichnen und durch die gleiche Structurformel:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH . OH \\ | \\ CO . OH \end{array}$$

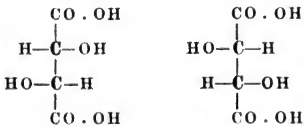
auszudrücken sind. Während jedoch die eine dieser drei Milchsäuren, welche durch Gährung des Zuckers erhalten wird, ohne jede Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl ist, lenkt die aus der Fleischflüssigkeit isolirte Milchsäure die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, die durch Gährung des Rohr-, Milch- oder Traubenzuckers mit *Bacillus acidi laevolactici* gebildete Milchsäure die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab. Die inactive Milchsäure ist jedoch nur als eine Vereinigung gleicher Molecüle Rechts- und Links-Milchsäure zu betrachten.

Die gewöhnliche Weinsäure lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, während die anscheinend damit gleich constituirte Linksweinsäure die Polarisationsebene um eine entsprechende Anzahl von Graden nach links dreht. Zu diesen beiden optisch activen Weinsäuren gesellt sich noch eine dritte physikalisch isomere Weinsäure, welche in ihren chemischen Eigenschaften und auch wohl in ihrer Constitution mit jenen übereinstimmt, sich jedoch als optisch inactiv erweist.

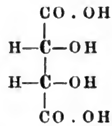
Eine Verschiedenheit in der Structur dieser drei physikalisch isomeren Weinsäuren hat bisher nicht nachgewiesen werden können und ist nach dem chemischen Verhalten derselben auch nicht wahrscheinlich, so dass es berechtigt erscheint, die Constitution dieser drei Weinsäuren durch die gleiche Molecularformel:

$$\begin{array}{l} CO . OH \\ | \\ CH . OH \\ | \\ CH . OH \\ | \\ CO . OH \end{array}$$

zum Ausdruck zu bringen. Die Ursache der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen ist in einer verschiedenartigen räumlichen Gruppirung der Elementatome zu suchen, welche selbst bei gleicher chemischer Bindungsart und gleicher Reihenfolge derselben wohl denkbar ist:

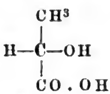


Rechts- und Links-Weinsäure

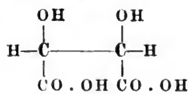


Inactive Weinsäure.

Le Bel und van't Hoff haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass alle optisch activen Körper ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, d. h. Kohlenstoffatome, deren vier Affinitätseinheiten durch vier verschiedene Elemente oder Atomgruppen gesättigt sind, dass dagegen Verbindungen, welche keine asymmetrischen Kohlenstoffatome enthalten, optisch inactiv sind. Ein solches asymmetrisches Kohlenstoffatom (C) ist z. B. auch in der im Vorstehenden erwähnten Aethylidenmilchsäure vorhanden, wogegen die Weinsäure sogar zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält:



Milchsäure



Weinsäure.

Diese Annahme von Le Bel und van't Hoff, dass die optische Activität organischer Verbindungen stets an das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome geknüpft ist, hat bisher durchaus eine Bestätigung gefunden. Diese Beobachtung findet eine Stütze in der Thatsache, dass von einer Verbindung der allgemeinen Formel Cabcd, trotz gleichartiger Gruppirung der vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms, wirklich zwei Isomere denkbar sind (vergl. S. 41).

Die geometrische Isomerie oder Stereoisomerie zweier Verbindungen kann nicht nur durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, sondern auch durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder durch ringförmige Bindung sämmtlicher Kohlenstoffatome, oder endlich durch ringförmige Bindung überhaupt, bedingt sein. Bei den Isomeren der ersteren Art, den physikalisch Isomeren, ist die Anordnung der an jenes asymmetrische Kohlenstoffatom angelagerten Elemente oder Atomgruppen nur soweit verschiedenartig, als sich Bild vom Spiegelbild, oder Rechts von Links unterscheidet (vgl. oben). In derartig isomeren Molecülen herrscht mithin derselbe chemische Gleichgewichtszustand, die Isomerie derselben kommt mithin auch nur in ihren physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck, während in chemischer Beziehung kaum Verschiedenheiten obwalten. Bei den Isomeren der zweiten Art, schlechtweg als geometrisch Isomere oder stereoisomere bezeichnet, tritt der Unter-

schied in der Anordnung der an jene doppelt gebundenen Kohlenstoffatome angelagerten Elemente oder Atomgruppen weit schärfer, als bei den physikalisch Isomeren, hervor. Die Isomerie kommt daher hier auch durch Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften zur Geltung, wie z. B. bei der Fumarsäure und Maleïnsäure (s. unten).

Wie S. 41 erörtert, sind die vier Affinitäten des Kohlenstoffatomes nach den vier Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet, in dessen Mitte sich das Kohlenstoffatom befindet. Vereinigen sich zwei Kohlenstoffatome durch einfache Bindung (s. S. 42), so dürfte dies räumlich in der Weise geschehen, dass sich die zwei Tetraëder mit je einer Ecke berühren, so dass eine Doppelpyramide mit sechs Ecken gebildet wird:



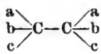
oder



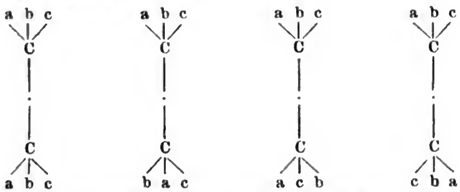
oder



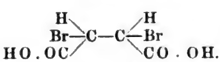
Werden die drei Affinitätseinheiten dieser beiden Kohlenstoffatome je durch drei verschiedene einwerthige Elemente oder Atomgruppen: a, b, c gesättigt, so können von der Verbindung:



vier geometrische Isomere entstehen:

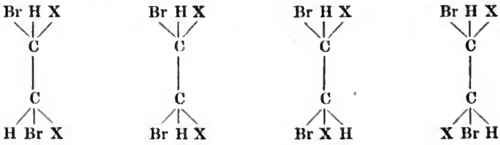


Von einigen derartigen, asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen existiren in der That mehrere isomere, z. B. von den Dioxybernsteinsäuren (Weinsäuren), s. S. 54, von vielen anderen ist dagegen nur ein Vertreter bekannt, und auch nur wahrscheinlich existenzfähig, z. B. von der Dibrombernsteinsäure:



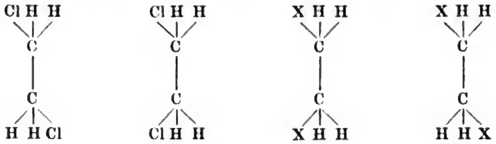
In letzterem Falle hat man nach van't Hoff anzunehmen, dass die zwei miteinander verbundenen Tetraëder unabhängig von einander um eine gemeinsame Axe rotiren können. Bei dieser Rotation werden dann die mit dem einen Kohlenstoffatom verbundenen Elemente oder Atomgruppen, nach Maassgabe ihres chemischen Charakters, auf die mit dem anderen Kohlenstoffatome verbundenen, eine Anziehung oder Abstossung ausüben. Die Drehung der beiden

Tetraëder wird daher sich so vollziehen, dass die elektropositiven Elemente oder Atomgruppen sich den elektronegativen in der Stellung möglichst zu nähern suchen. In Folge dessen wird meist eine sogenannte „begünstigte“ Stellung oder „begünstigte Configuration“ eingenommen werden, in welcher die betreffenden Verbindungen für gewöhnlich nur existenzfähig sind. Von den vier theoretisch möglichen Configurationen der Dibrombernsteinsäure (X = CO . OH):



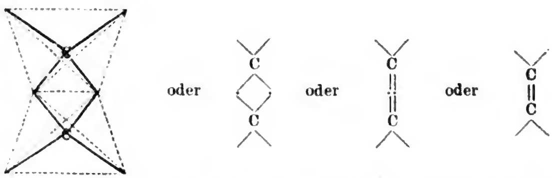
I. II. III. IV.

wird in Rücksicht auf die starke Anziehung, welche Brom und Wasserstoff auf einander ausüben, nur I. die „begünstigte“ und daher auch die beständigste und für gewöhnlich nur existirende sein. Aus dem gleichen Grunde wird das Aethylenchlorid: $ClH^2C—CH^2Cl$, nur in einer Configuration (I.) und **nicht** in zweien existiren. Das Gleiche gilt von der Aethylenbernsteinsäure: $HO . OC—H^2C—CH^2—CO . OH$, von welcher die Configuration II. die begünstigtere und daher beständigere und allein existirende ist (X = CO . OH):



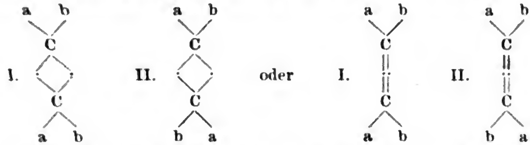
I. II. I. II.

Sind zwei Kohlenstoffatome durch eine doppelte Bindung mit einander vereinigt (s. S. 47), so erfolgt dies räumlich in der Weise, dass die beiden Kohlenstofftetraëder sich mit zwei Ecken, bezüglich mit einer Kante an einander lagern:

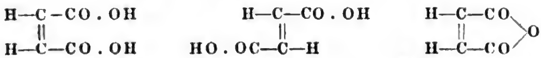


Unter diesen Bedingungen ist eine freie Rotation oder Drehung der beiden Kohlenstofftetraëder um eine gemeinsame Axe, wie sie bei einfacher Bindung möglich ist (s. oben), undenkbar. Es kann höchstens eine Schwingung um die gemeinsame Kante stattfinden. Diese Annahme erhält eine Stütze dadurch, dass sich mit Hülfe derselben gewisse Isomerien von Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung in bündiger Weise erklären lassen. Werden die beiden freien Affinitätseinheiten, welche jedes Kohlenstoffatom bei doppelter Bindung noch besitzt, durch verschiedene einwerthige Elemente oder Atomgruppen,

z. B. a und b, **gesättigt**, so können bei chemisch gleicher Bindung zwei Isomere, in Folge der **ungleichartigen** Gruppirung von a und b, auftreten:



Hierdurch findet z. B. die Isomerie der Maleïnsäure und Fumarsäure, denen je die Formel: CH—CO . OH || CH—CO . OH, zukommt, eine Erklärung:

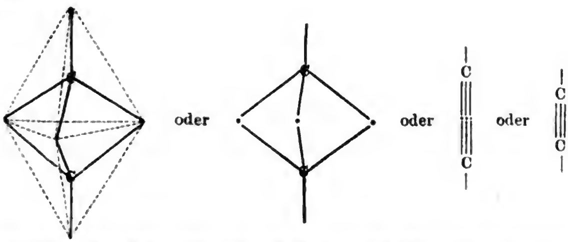


Maleïnsäure Fumarsäure Maleïnsäureanhydrid.

Nach diesen Formeln erklärt es sich, dass die Maleïnsäure unter Abspaltung von Wasser ein Anhydrid bilden kann, wogegen die Fumarsäure, in Folge der grösseren räumlichen Entfernung der Gruppen CO . OH hierzu nicht befähigt ist.

In Formel I. findet sich a zu a in „correspondirender“ oder in „plansymmetrischer“ Stellung (*Γ*cis), in Formel II. dagegen in „centrischsymmetrischer“ oder in „axialsymmetrischer“ Stellung (*Γ*cistrans).

Sind zwei Kohlenstoffatome durch eine dreifache Bindung mit einander vereinigt (s. Seite 47), so erfolgt dies räumlich in der Weise, dass die beiden Kohlenstofftetraëder sich mit drei Ecken, bezüglich mit einer Fläche aneinander lagern:

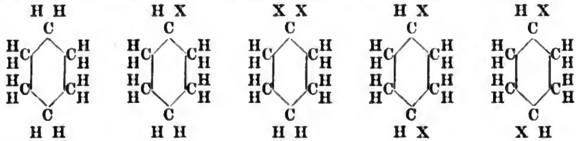


Da hierdurch die Beweglichkeit der beiden Kohlenstofftetraëder unmöglich ist, so sind auch geometrische Isomerien von Verbindungen der Formel aC≡Cb nicht möglich.

Stereoisomerie ist auch bei ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome, sowie bei ringförmiger Bindung überhaupt, wiederholt beobachtet worden. In letzteren Fällen findet die Isomerie dadurch eine Erklärung, dass die substituirenden Elemente oder Atomcomplexe zur Ebene des Kohlenstoff- und sonstigen Ringes räumlich verschieden gruppirt sind.

Wird z. B. in dem Hexamethylen: C^6H^{12}, ein Atom Wasserstoff durch Carboxyl: CO . OH, ersetzt, so ist nur eine Configuration für C^6H^{11} . CO . OH denkbar, da es gleichgültig sein muss, welches der symmetrisch gruppirten

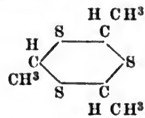
Wasserstoffatome dabei ersetzt wird. Auch bei Ersatz eines zweiten Wasserstoffatomes durch CO . OH ist nur eine Configuration möglich, wenn dasselbe an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden ist, wie das erste. Ist dieses zweite Carboxyl: CO.OH, dagegen an ein beliebiges andere Kohlenstoffatom gebunden, so sind je nach der räumlichen Gruppirung der beiden Carboxyle zur Ebene des Kohlenstoffringes C^6, je zwei Isomere denkbar (X = CO . OH):



Hexamethylen I. II.

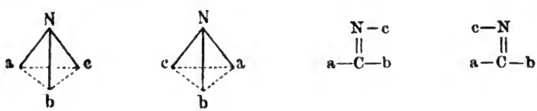
Durch die Formeln I. und II., in denen die Carboxyle wie in der Maleïn- und Fumarsäure gruppirt sind (s. oben), gelangen die beiden Isomeren Hexahydro-Terephthalsäuren: $C^6H^{10}(CO . OH)^2$, zum Ausdruck.

Auf ähnliche Verhältnisse ist auch die Isomerie des α- und β-Trithioaldehyds, denen beiden die Formel:



zukommt, zurückzuführen.

Auch das Vorhandensein eines **Stickstoffatomes** kann Veranlassung zu geometrischer Isomerie geben, wenn seine drei Affinitätseinheiten nicht in einer Ebene liegen, sondern von der Ecke eines Tetraëders aus, in der sich das N-Atom befindet, zu den drei anderen Ecken hin liegend gedacht werden. Diese Annahme würde eine Erklärung geben für die Existenz je zweier Verbindungen Nabc und $cN{=}C{<}{}^{a}_{b}$



Tautomerie.

In neuerer Zeit sind verschiedene Verbindungen dargestellt worden, welche in Lösung in zwei isomeren Formen auftreten, während für den festen Zustand nur eine Form bekannt ist. Derartige Verbindungen werden als tautomer, die Erscheinung selbst als Tautomerie (von ταὐτό, dasselbe und μέρος) bezeichnet. Solche tautomere Körper sind z. B.:

H—C≡N	C≡N—H	HO—C≡N	O=C=NH
Cyanwasserstoff	Isocyanwasserstoff	Cyansäure	Isocyansäure

Die Tautomerie findet vielleicht eine Erklärung darin, dass jene tautomeren Körper ein durch besondere Beweglichkeit innerhalb des Molecüls ausgezeich-

netes Wasserstoffatom enthalten, welches in Lösung eine fortwährend wechselnde Stellung einnimmt. Zur Bezeichnung des wirklich eintretenden Bindungswechsels und der hierdurch bedingten anderen Vertheilung der Wasserstoffatome im Molecül eines tautomeren Körpers wird auch der Ausdruck „Desmotropie" angewendet. Die durch die verschiedene Vertheilung jenes „labilen" Wasserstoffatoms zu unterscheidenden, nur in Lösung auftretenden Formen eines tautomeren Körpers werden auch als dessen „desmotrope Zustände" bezeichnet. Die den verschiedenen desmotropen Zuständen entsprechenden Constitutionsformeln verhalten sich zu einander, wie die Formeln isomerer Körper. Das charakteristische Unterscheidungsmerkmal der Tautomerie, bezüglich Desmotropie von der Isomerie ist jedoch das, dass unter bestimmten physikalischen Bedingungen, besonders für den festen Aggregatzustand, nur eine einzige Form des tautomeren Körpers als stabil bekannt ist, wogegen von isomeren Körpern im festen und gelösten Zustande stets zwei oder mehrere Formen existiren. Die neben der stabilen Form in Lösung auftretende labile (spendomere) Form eines tautomeren Körpers ist als solche im isolirten Zustande nicht existenzfähig, sondern nur in Gestalt ihrer Derivate (obige Verbindungen z. B. in ihren Aethern).

b) Isomerie im weiteren Sinne, Metamerie.

Als metamer oder isomer im weiteren Sinne bezeichnet man diejenigen organischen Verbindungen von gleicher Molecularformel, in denen Kohlenstoffkerne von verschiedenem Kohlenstoffgehalte vorhanden sind. Meist sind in den metameren Körpern zwei oder mehrere Kohlenstoffkerne mit je verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, die nicht direct mit einander in Verbindung stehen, sondern durch mehrwerthige Elemente, wie zum Beispiel Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff etc., zusammengehalten werden.

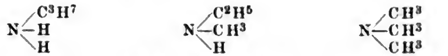
Metamer sind zum Beispiel die Verbindungen von der Molecularformel $C^4H^8O^2$:

CH^3	CH^3	CH^3	H
|	|	|	|
CH^2	CH^2	CO	CO
|	|	|	|
CH^2	CO	O	O
|	|	|	|
CO . OH	O	CH^2	CH^2
	|	|	|
	CH^3	CH^3	CH^2
			|
			CH^3
Buttersäure	Propionsaurer Methyläther	Essigsaurer Aethyläther	Ameisensaurer Propyläther.

Vorstehende metamere Verbindungen enthalten Kohlenstoffkerne von je verschiedenem Kohlenstoffgehalte, nämlich die Buttersäure einen Kohlenstoffkern mit vier Atomen Kohlenstoff, die übrigen drei Verbindungen dagegen je zwei Kohlenstoffkerne mit je verschiedener Anzahl von Kohlenstoffatomen (der propionsaure Methyläther: C^3H^5O und CH^3, der essigsaure Aethyläther: C^2H^3O und C^2H^5, der ameisensaure Propyl-

äther: HCO und C^3H^7), welche je durch ein Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs zusammengehalten werden.

Aehnliche Verhältnisse walten ob bei den metameren Körpern der Molecularformel: NC^3H^9:



Propylamin — Aethyl-Methylamin — Trimethylamin.

Polymerie.

Als **polymer** bezeichnet man organische Verbindungen, welche bei **gleicher procentischer Zusammensetzung, in Folge verschiedener Moleculargrösse, verschiedene Molecularformeln besitzen, wovon jedoch die eine ein Multiplum der anderen ist.**

Eine Gruppe polymerer Verbindungen bilden z. B. die nachstehenden Kohlenwasserstoffe, deren Formel, bei gleicher procentischer Zusammensetzung (C: 85,71, H: 14,29), ein Vielfaches von CH^2 ist:

C^2H^4	Aethylen,
C^3H^6	Propylen,
C^4H^8	Butylen,
C^5H^{10}	Amylen,
C^6H^{12}	Hexylen,
C^7H^{14}	Heptylen,
C^8H^{16}	Octylen

etc.

Polymer sind ebenfalls die Verbindungen:

CH^2O	Formaldehyd,
$C^2H^4O^2$	Essigsäure,
$C^3H^6O^3$	Milchsäure,
$C^4H^8O^4$	Dioxybuttersäure,
$C^6H^{12}O^6$	Traubenzucker,

deren Formel, bei gleicher procentischer Zusammensetzung (C: 40,0, H: 6,67, O: 53,33), einem Multiplum von CH^2O entspricht.

Homologie und homologe Reihen.

Als **homolog** bezeichnet man organische Verbindungen, welche bei **chemisch ähnlicher Constitution** sich in ihren Formeln nur durch einen Mehr- oder Mindergehalt an $n(CH^2)$ unterscheiden, deren Moleculargewichte mithin nur um $n \times 14$ differiren. Lassen sich derartige Verbindungen in Reihen ordnen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung nur durch $n(CH^2)$ unterscheiden, und zwar derartig, dass vom Anfangsgliede ausgehend jedes darauf folgende CH^2 mehr enthält, als das vorhergehende, so bezeichnet man solche Reihen als **homo-**

loge Reihen. Eine derartige homologe Reihe bilden z. B. die Verbindungen:

CH^4	. . . Methan,	$CH^3 . OH$	. . . Methylalkohol,
C^2H^6	. . . Aethan,	$C^2H^5 . OH$	. . . Aethylalkohol,
C^3H^8	. . . Propan,	$C^3H^7 . OH$	. . . Propylalkohol,
C^4H^{10}	. . . Butan,	$C^4H^9 . OH$	. . . Butylalkohol,
C^5H^{12}	. . . Pentan,	$C^5H^{11} . OH$	. . . Pentylalkohol,
C^6H^{14}	. . . Hexan,	$C^6H^{13} . OH$	. . . Hexylalkohol,
C^7H^{16}	. . . Heptan,	$C^7H^{15} . OH$	. . . Heptylalkohol,
C^8H^{18}	. . . Octan,	$C^8H^{17} . OH$	. . . Octylalkohol
etc.		etc.	

Die einzelnen Glieder derartiger homologer Reihen zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit. Letzteres ist jedoch nicht eine Folge der gleichartigen Differenz von $n(CH^2)$, sondern nur eine Consequenz der chemisch ähnlichen Constitution, welche an sich als Hauptbedingung der Homologie zu betrachten ist. Es können organische Verbindungen sich wohl durch $n(CH^2)$ unterscheiden, ohne dass dadurch eine Aehnlichkeit in den chemischen Eigenschaften derselben bedingt wird. So sind z. B. der Acetaldehyd, der Allylalkohol und das Methyl-Aethylketon durchaus nicht als homolog zu bezeichnen, da diese Verbindungen, obschon sich ihre Molecularformeln durch $n(CH^2)$ unterscheiden und sie in Folge dessen scheinbar eine homologe Reihe bilden, doch in ihrer Constitution keine Aehnlichkeit besitzen:

C^2H^4O . . . Acetaldehyd $CH^3—COH$,
C^3H^6O . . . Allylalkohol $CH^2=CH—CH^2 . OH$,
C^4H^8O . . . Methyl-Aethylketon $CH^3—CO—C^2H^5$.

Da die homologen Verbindungen chemisch ähnliche Constitution haben, sie mithin in der Structur in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen, so ist der chemische Charakter derselben stets der gleiche. Entweder sind sie, wie obige Beispiele zeigen, ihrer Natur nach sämmtlich Kohlenwasserstoffe, oder sämmtlich Alkohole, oder sie sind sämmtlich Säuren oder sämmtlich Basen etc. Die Glieder einer homologen Reihe lassen sich daher auch durch eine einzige allgemeine Formel ausdrücken, z. B. obige Kohlenwasserstoffe durch die Formel: C^nH^{2n+2}, obige Alkohole durch die Formel: $C^nH^{2n+1} . OH$, worin n durch jede beliebige ganze Zahl von 1 bis 30 ersetzt werden kann.

Die Uebereinstimmung der Glieder homologer Reihen in chemischer Beziehung giebt sich weiter noch dadurch zu erkennen, dass dieselben bei der Einwirkung chemischer Agentien analoge Zersetzungsproducte liefern, welche ihrerseits wieder unter sich homolog sind. So liefern z. B. obige (primären) Alkohole bei der Oxydation sämmtlich zunächst Aldehyde und bei weiterer Oxydation organische Säuren, welche ihrerseits wieder homologe Reihen bilden:

CH^2O	. . . Formaldehyd,	CH^2O^2	. . . Ameisensäure,
C^2H^4O	. . . Acetaldehyd,	$C^2H^4O^2$	. . . Essigsäure,
C^3H^6O	. . . Propionsäurealdehyd,	$C^3H^6O^2$	. . . Propionsäure,

C^4H^8O	Buttersäurealdehyd,	$C^4H^8O^2$	Buttersäure,
$C^5H^{10}O$	Pentylsäurealdehyd,	$C^5H^{10}O^2$	Pentylsäure,
$C^6H^{12}O$	Hexylsäurealdehyd,	$C^6H^{12}O^2$	Hexylsäure,
$C^7H^{14}O$	Heptylsäurealdehyd,	$C^7H^{14}O^2$	Heptylsäure,
$C^8H^{16}O$	Octylsäurealdehyd,	$C^8H^{16}O^2$	Octylsäure,
	etc.		etc.

Auch die analogen Umsetzungen der Glieder homologer Reihen lassen sich durch eine allgemeine Formelgleichung zum Ausdruck bringen, z. B. die Umwandlung sämmtlicher obiger Alkohole in obige Aldehyde und Säuren durch die gemeinsamen Gleichungen:

$$C^nH^{2n+1}.OH + O = C^nH^{2n}O + H^2O$$
$$C^nH^{2n}O + O = C^nH^{2n}O^2$$

Auch bezüglich der physikalischen Eigenschaften zeigen die Glieder homologer Reihen häufig bemerkenswerthe Regelmässigkeiten. Letztere treten besonders hervor in den Schmelz- und Siedepunkten, sowie in dem Molecularvolum und den Refractionsäquivalenten derselben (s. dort).

Die Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften der Glieder einer homologen Reihe ist eine um so grössere, je näher dieselben darin zu einander stehen. So ist z. B. die Ameisensäure der Essigsäure ausserordentlich ähnlich, dagegen unterscheidet sie sich schon sehr wesentlich von der Octylsäure und noch mehr von der Stearinsäure, welche der gleichen homologen Reihe angehört.

C. Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen.

Volumverhältnisse organischer Verbindungen.

Wie bereits im I. anorg. Theile dieses Werkes, S. 73 u. f., erörtert wurde, erhält man das Molecularvolum oder das specifische Volum einer gas- oder dampfförmigen chemischen Verbindung oder eines Elementes, wenn man das Moleculargewicht desselben durch das specifische Gewicht in Dampfform dividirt. Je nachdem hierbei das specifische Gewicht auf die Luft oder auf den Wasserstoff als Einheit bezogen wird, erhält man so für alle Körper, die sich ohne Zersetzung in Dampfform überführen lassen, die Zahl 28,9 oder 2. Alle Gase haben mithin ein gleiches Molecularvolum oder specifisches Volum, oder ihre Molecüle nehmen in Dampfform den Raum von zwei Atomen Wasserstoff ein. Anorganische und organische Körper verhalten sich in dieser Beziehung vollständig gleich, und ist auch bei letzteren das Molecularvolum vollkommen unabhängig von dem Moleculargewichte. Wird daher in einer organischen Verbindung ein Element durch ein Radical ersetzt, so muss letzteres in Dampfform auch denselben Raum einnehmen, wie jenes Element, da durch das eintretende Radical das Molecularvolum der betreffenden Verbindung sich in keiner Weise ändert.

Auch die Molecularvolume oder specifischen Volume flüssiger organischer Verbindungen zeigen gewisse Gesetzmässigkeiten, indem die von denselben erfüllten Räume dann in einfacher Beziehung zu einander stehen, wenn letztere

bei Temperaturen gemessen werden, bei welchen die Dämpfe der zu vergleichenden Flüssigkeiten gleiche Spannung haben. Zu diesem Behufe bestimmte man die Molecularvolume der zu vergleichenden Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte, also bei Temperaturen, wo die Spannung der Dämpfe eine Atmosphäre beträgt, indem man ihre Moleculargewichte durch die specifischen Gewichte (bei ihren Siedetemperaturen) dividirte.

So ist z. B. das specifische Gewicht des Aethylalkohols bei seinem Siedepunkte 78,4° C. = 0,74, sein specifisches Volum daher:

$$\frac{46}{0,74} = 62,16,$$

d. h. 46 g (Moleculargewicht) Aethylalkohol nehmen bei 78,4° C. den Raum von 62,16 ccm ein.

Nach neueren Untersuchungen sind diese Regelmässigkeiten der specifischen Volume nicht an die Siedetemperatur gebunden, auch bei anderen Temperaturen, z. B. bei 0° und bei 100°, sind ähnliche, jedoch von den bei den Siedetemperaturen beobachteten verschiedene Regelmässigkeiten constatirt worden.

Aus dem Vergleiche der specifischen Volume flüssiger organischer Verbindungen haben sich nach H. Kopp folgende Gesetzmässigkeiten ergeben:

1. Das specifische Volum einer flüssigen Verbindung (Molecularvolum) ist bei Siedetemperatur gleich der Summe der specifischen Volume ihrer Einzelbestandtheile (der Atomvolume), wobei jedem Element ein bestimmtes Atomvolum zukommt. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die specifischen Volume der Elemente von der Bindungsweise derselben, sowie von der Structur der Verbindung, in welcher dieselben enthalten sind, abhängig sind (vgl. unten.)

2. In homologen Reihen entspricht einer Zusammensetzungsdifferenz von $n(CH)^2$ eine Differenz der specifischen Volume von annähernd $n \times 22$, z. B.:

		Moleculargewicht	Specif. Volum	Differenz
Ameisensäure	CH^2O^2	46	41,5	
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	60	63,5	22
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	74	85,5	22
Buttersäure	$C^4H^8O^2$	88	107,5	22
Valeriansäure	$C^5H^{10}O^2$	102	129,5	22

3. Isomere oder metamere Verbindungen haben im Allgemeinen nicht dasselbe specifische Volum, wie dies seiner Zeit von H. Kopp angenommen wurde. Neuere Beobachtungen haben dargethan, dass isomere Körper nicht das gleiche specifische Gewicht und daher auch nicht das gleiche specifische Volum haben. Bei den gesättigten Verbindungen, den sogenannten Fettkörpern, haben die Körper, welche die Kohlenstoffatome in normaler Kette enthalten, ein höheres specifisches Gewicht, als die mit Seiten- oder Nebenketten.

4. Verbindungen, bei denen bei gleichem Sauerstoffgehalte die Differenz in der Zahl der Kohlenstoffatome zwei, in der Zahl der Wasserstoffatome aber vier beträgt, haben nahezu ein gleiches specifisches Volum, zum Beispiel:

		Moleculargewicht	Specif. Volum
Valeriansäure	$C^5H^{10}O^2$	102	130
Benzoësäure	$C^7H^6O^2$	122	130
Valeriansäurealdehyd . .	$C^5H^{10}O$	86	118,8
Benzoësäurealdehyd . . .	C^7H^6O	106	118,4

Aus letzteren Beispielen geht hervor, dass der Kohlenstoff im Stande ist, den Wasserstoff in Verbindungen zu ersetzen, ohne dass das specifische Volum derselben dadurch eine Aenderung erleidet, und zwar ersetzt hierbei ein Atom

C zwei Atome H. Da nun die Gruppe CH^2 in homologen Verbindungen eine Aenderung des specifischen Volumes um 22 bewirkt, so müssen C und H^2 an dieser Aenderung gleichen Antheil nehmen, es muss daher dem Kohlenstoff in flüssigen Verbindungen, bei Temperaturen, welche nahe bei dem Siedepunkte derselben liegen, das specifische Volum 11, dem Wasserstoff $\frac{11}{2} = 5{,}5$ zukommen.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die specifischen Volume für andere Elementatome berechnen. So beträgt z. B. das specifische Volum des einfach an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs 7,8, das des doppelt gebundenen 12,2; ferner für:

Schwefel, einfach an Kohlenstoff gebunden	22,6
Schwefel, doppelt an Kohlenstoff gebunden	28,6
Chlor	22,8
Brom	27,8
Jod	37,5
Stickstoff, einfach an Kohlenstoff gebunden	2,3
Stickstoff, zweifach an Kohlenstoff gebunden	28,0
Stickstoff in den Nitroverbindungen	8,6
Stickstoff in den Cyanverbindungen	17,0

Kennt man in einem organischen Körper die Bindungsart der Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome, so lässt sich nach vorstehenden Werthen das specifische Volum der betreffenden Verbindung berechnen, z. B. für Aethylalkohol: $C^2H^5 . OH, = 2 \times 11 + 6 \times 5{,}5 + 7{,}8 = 62{,}8$, während durch den Versuch 62,16 ermittelt wurde (s. oben). Umgekehrt lässt sich die Bestimmung des specifischen Volums bisweilen benutzen, um die Bindungsweise des Sauerstoffs, Schwefels oder Stickstoffs an Kohlenstoff in organischen Verbindungen zu ermitteln.

Die von Kopp ermittelten Gesetzmässigkeiten sind jedoch durch neuere, die Structurverhältnisse berücksichtigende Untersuchungen vielfach als unbegründet erwiesen worden.

Bei den Verbindungen der Fettkörperclasse haben die mit „normaler“ Kohlenstoffkette ein höheres specif. Gewicht und mithin ein kleineres Molecularvolum, als die mit Seiten- oder Nebenketten (s. S. 44). Aus dem Vergleich der Molecularvolume von „gesättigten“ und „ungesättigten“ Verbindungen ergiebt sich, dass der Eintritt jeder „doppelten“ Bindung das Molecularvolum um etwa 4,4 erhöht. Während man erwarten sollte, dass das Vorhandensein einer „doppelten“ Bindung eine innigere und festere Bindung der Kohlenstoffatome, als bei „einfacher“ Bindung, bedingen sollte, ist hiernach gerade das Gegentheil davon der Fall.

Die ungesättigten Verbindungen mit ringförmig gebundenen Kohlenstoffkernen, z. B. die Benzolderivate, besitzen ein wesentlich kleineres Molecularvolum, als diejenigen mit offener Kohlenstoffkette und mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome.

Auch feste Körper scheinen bei der Vergleichung des specifischen Volums mit dem Moleculargewicht und der chemischen Zusammensetzung gewisse Gesetzmässigkeiten zu zeigen.

Schmelzpunkte und Siedepunkte organischer Körper.

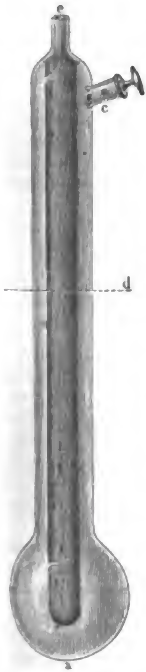
Bei Zufuhr von Wärme verändert eine grosse Zahl von organischen Körpern ihren Aggregatzustand, indem feste Körper sich verflüssigen, flüssige sich in Dampfform verwandeln, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Eine vielleicht ebenso grosse Anzahl von organischen Körpern erleidet jedoch beim

Erhitzen eine Zersetzung, indem das Molecül derselben, häufig unter Abscheidung von Kohle, in Molecüle einfacherer Verbindungen zerfällt.

Der Schmelzpunkt und der Siedepunkt organischer Körper hängt einestheils ab von der Anzahl und der Natur der Elemente, welche in dem Molecüle derselben enthalten sind, anderentheils aber auch von der Bindungsweise der Atome unter einander. Einzelne Reihen von organischen Verbindungen zeigen auch in den Schmelzpunkten und noch mehr in den Siedepunkten gewisse Regelmässigkeiten, welche jedoch nicht derartig sind, dass dieselben gestatten, jene Temperaturen aus der Formel vorher zu bestimmen.

Im Allgemeinen ist ein organischer Körper um so leichter schmelzbar und um so leichter flüchtig, je einfacher das Molecül desselben constituirt ist; je complicirter dasselbe ist, um so höher liegen die Schmelz- und Siedetemperaturen und um so leichter findet Zersetzung beim Erhitzen statt *).

Fig. 15.



Da geringe Mengen von Feuchtigkeit den Schmelzpunkt herabdrücken, so sind die zu schmelzenden Substanzen vorher sorgfältig zu trocknen. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes, besonders hoch schmelzender Substanzen wird ausser den im I. anorg. Theil, S. 24, beschriebenen einfachen Apparaten bisweilen auch der von Roth eingeführte Apparat (Fig. 15) verwendet. *a* wird durch den Tubus *c* bis zu *d* mit flüssigem Paraffin gefüllt und der Tubus *c* durch den Stopfen so geschlossen, dass die äussere Oeffnung des Tubus mit der inneren des Stopfens communicirt. Das mit dem Schmelzröhrchen verbundene Thermometer wird bei *e* in den als Luftbad fungirenden Hohlraum *b* eingepasst und dann das Paraffin langsam auf dem Drahtnetze erhitzt.

In einzelnen Reihen homologer Verbindungen lässt sich mit dem Wachsthume des Kohlenstoffgehaltes auch eine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachten, ohne dass jedoch derselben Zusammensetzungsdifferenz auch dieselbe Differenz im Schmelzpunkte entspricht, z. B.:

		Schmelzpunkt
Caprinsäure	$C^{10}H^{20}O^2$	29,5⁰
Laurinsäure	$C^{12}H^{24}O^2$	43,5⁰
Myristicinsäure	$C^{14}H^{28}O^2$	53,8⁰
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	62⁰
Stearinsäure	$C^{18}H^{36}O^2$	69,2⁰
Cerotinsäure	$C^{27}H^{54}O^2$	79⁰
Melissinsäure	$C^{30}H^{60}O^2$	88,5⁰

Die Anfangsglieder obiger Säurereihe zeigen bezüglich des Schmelzpunktes keine Regelmässigkeiten, indem die Ameisensäure: CH^2O^2, bei 0^0, die Essigsäure: $C^2H^4O^2$, bei $+ 17^0$ schmilzt, wogegen die Propionsäure: $C^3H^6O^2$, und die Buttersäure: $C^4H^8O^2$, noch unter 0^0 flüssig sind.

Die Glieder homologer Reihen mit unpaarem Kohlenstoffgehalte haben meist einen niedrigeren Schmelzpunkt, als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Verbindungen mit paarem Kohlenstoffgehalte, z. B.:

*) Ueber die Bestimmung der Schmelz- und Siedepunkte s. I. anorg. Theil. — Ueber die Bestimmung des Schmelzpunktes des Paraffins, des Wachses und der Fette s. dort.

		Schmelzpunkt
Palmitinsäure	$C^{16}H^{32}O^2$	62⁰
Margarinsäure	$C^{17}H^{34}O^2$	59,9⁰

Bei den aromatischen Disubstitutionsproducten haben die Paraverbindungen den höchsten Schmelzpunkt. Letztere sind häufig fest, während die entsprechenden Ortho- und Metaverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind.

Bei den zusammengesetzten Aethern hat der Methyläther gewöhnlich einen höheren Schmelzpunkt, als der Aethyläther und dieser wieder einen höheren Schmelzpunkt, als der Propyläther etc.

Der Schmelzpunkt eines Gemisches von zwei Verbindungen liegt bei einem bestimmten Mischungsverhältnisse häufig niedriger, als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandtheiles (siehe Stearinsäure).

Die Gegenwart geringer Beimengungen oder geringer Mengen von Feuchtigkeit drückt den Schmelzpunkt häufig bedeutend herab.

Mehr als die Schmelzpunkte stehen die Siedepunkte flüssiger und flüchtiger organischer Verbindungen in einfacher Beziehung zu der Zusammensetzung derselben. Besonders sind es einige homologe Reihen, in denen die Siedepunktsdifferenzen annähernd proportional den Zusammensetzungsdifferenzen sind, d. h. dass jeder Zunahme an CH^2 auch eine bestimmte, annähernd gleiche Zunahme des Siedepunktes entspricht. Diese Siedepunktdifferenzen sind jedoch in verschiedenen homologen Reihen verschiedene, wie nachstehende Beispiele zeigen:

		Siedepunkt	Differenz
Methylalkohol	CH^4O	66⁰	
			12,4
Aethylalkohol	C^2H^6O	78,4⁰	
			19,0
Normalpropylalkohol . . .	C^3H^8O	97,4⁰	
			19,6
Normalbutylalkohol . . .	$C^4H^{10}O$	117⁰	
			20,0
Normalamylalkohol . . .	$C^5H^{12}O$	137⁰	
Ameisensäure	CH^2O^2	99⁰	
			19
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	118⁰	
			22
Propionsäure	$C^3H^6O^2$	140⁰	
			23
Normalbuttersäure	$C^4H^8O^2$	163⁰	
			21
Normalvaleriansäure . . .	$C^5H^{10}O^2$	184⁰	
Benzol	C^6H^6	80,5⁰	
			30,5
Methylbenzol	C^7H^8	111⁰	
			29,5
Dimethylbenzol	C^8H^{10}	140,5⁰	
			25,5
Trimethylbenzol	C^9H^{12}	166⁰	

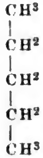
Isomere Verbindungen sieden bei verschiedener Temperatur, ohne dass dabei eine Siedepunktsregelmässigkeit zu erkennen ist. Metamere Verbindungen analoger chemischer Constitution haben dagegen bisweilen nahezu denselben Siedepunkt, z. B.:

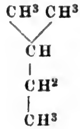
		Siedepunkt
Essigsaurer Methyläther	$C^2H^3O^2 . CH^3$	56⁰
Ameisensaurer Methyläther . .	$CHO^2 . C^2H^5$	55⁰

Von den Verbindungen eines und desselben Kohlenstoffkernes sieden die Wasserstoffverbindungen am niedrigsten, und zwar haben bei gleichem Kohlenstoffgehalte die wasserstoffärmeren Körper einen höheren Siedepunkt als die wasserstoffreicheren, z. B.:

Terpen: $C^{10}H^{16}$,	Cymol: $C^{10}H^{14}$,	Naphtalin: $C^{10}H^8$,
160⁰	175⁰	218⁰

Von isomeren Kohlenwasserstoffen mit offener Kohlenstoffkette, sowie deren Derivaten (s. Pentylalkohole und Pentylsäuren), pflegen diejenigen den höchsten Siedepunkt zu haben, welche die wenigsten Seitenketten im Molecüle enthalten, z. B.:







Normales Pentan	Isopentan	Tetramethylmethan
37 bis 39°	30°	9,5°

Bei den Kohlenwasserstoffen mit geschlossener Kohlenstoffkette scheint diese Regelmässigkeit nicht vorhanden zu sein.

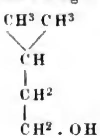
Werden in den Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so wird hierdurch der Siedepunkt um so mehr erhöht, je mehr Substitutionen stattgefunden haben, z. B.:

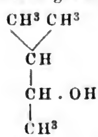
Aethan	Monochloräthan	Dichloräthan	Trichloräthan
C^2H^6	C^2H^5Cl	$C^2H^4Cl^2$	$C^2H^3Cl^3$
Gas	12°	58,5°	75°

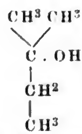
Tetrachloräthan	Pentachloräthan	Hexachloräthan
$C^2H^2Cl^4$	C^2HCl^5	C^2Cl^6
127,5°	158°	182°

Propan	Propylalkohol	Propylenglycol	Glycerin
C^3H^8	$C^3H^7 . OH$	$C^3H^6(OH)^2$	$C^3H^5(OH)^3$
Gas	97°	188°	290°

Von den isomeren Monosubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette haben die an endständigen Kohlenstoffatomen entstehenden Substitutionsproducte gewöhnlich einen höheren Siedepunkt, als die an mittelständigen Kohlenstoffatomen gebildeten, z. B.:







Primärer Amylalkohol	Secundärer Amylalkohol	Tertiärer Amylalkohol
131,4°	112,5°	102,5°

Bei den isomeren Disubstitutionsproducten wird die Höhe des Siedepunktes wesentlich beeinflusst von der Stellung, welche die substituirenden Elemente oder Atomgruppen zu einander einnehmen, z. B.:

Aethylenchlorid: CH^2Cl | CH^2Cl, 85°   Aethylidenchlorid: CH^3 | $CHCl^2$, 58,5°

Optisches Verhalten organischer Verbindungen.

Von den optischen Eigenschaften organischer Verbindungen ist besonders das Brechungsvermögen und die Circularpolarisation derselben von Interesse.

a) Brechungsvermögen.

Die Brechung, welche ein Lichtstrahl erleidet, wenn er aus einem Medium in ein anderes übergeht, ist bei verschiedenen Medien eine verschiedene, für je zwei Medien findet jedoch zwischen dem Sinus des Einfallswinkels (i) und dem Sinus des Brechungswinkels (r) ein constantes Verhältniss statt. Letzteres Verhältniss: $\frac{\sin i}{\sin r} = n$, bezeichnet man als den Brechungsexponenten, den Werth $n - 1$ als das Brechungsvermögen oder als die brechende Kraft. Die lichtbrechende Kraft eines Körpers ist abhängig von dessen chemischer Zusammensetzung, von dessen Dichtigkeit und von der obwaltenden Temperatur. Zahlreiche Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass der empirisch gefundene Ausdruck: $\frac{n-1}{d}$, oder die theoretisch abgeleitete Formel: $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$, worin d gleich der Dichte oder dem specifischen Gewichte des betreffenden Mediums ist, für jede Substanz einen von der Temperatur unabhängigen, aber von der chemischen Natur der betreffenden Substanz abhängigen Zahlenwerth darstellt. Letzterer Werth ist für flüssige, feste und auch für gasförmige Körper constant, so dass er ein gemeinsames Maass der lichtbrechenden Kraft für die verschiedenen Medien bildet. Den Werth $\frac{n-1}{d}$ oder $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ bezeichnet man als das specifische Brechungsvermögen oder als die Brechungsconstante. Multiplicirt man diese Constante mit dem Moleculargewichte des betreffenden Mediums, so erhält man das sogenannte moleculare Brechungsvermögen oder das Refractionsäquivalent des letzteren, welches in gewisser Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung des brechenden Mediums steht.

Die wichtigsten Resultate, welche sich bei dem Vergleiche des Refractionsäquivalentes mit der Zusammensetzung, namentlich bei flüssigen organischen Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper, ergeben haben, sind nach Landolt folgende:

1. Isomere und metamere Körper haben bei gleicher Constitution annähernd dasselbe moleculare Brechungsvermögen, z. B.: essigsaures Methyl: $C^3H^6O^2$, = 29,36; ameisensaures Aethyl: $C^3H^6O^2$, = 29,18.

2. Das moleculare Brechungsvermögen polymerer Verbindungen ist annähernd proportional den Moleculargewichten, z. B.: Essigsäure: $C^2H^4O^2$, = 21,11; Milchsäure: $C^3H^6O^3$, = 31,81.

3. In homologen Reihen steigt das moleculare Brechungsvermögen mit der Zunahme um CH^2 um annähernd 7,6, z. B.: Ameisensäure: CH^2O^2, = 13,91; Essigsäure: $C^2H^4O^2$, = 21,11; Propionsäure: $C^3H^6O^2$, = 28,57; Buttersäure: $C^4H^8O^2$, = 36,22 etc. Gemenge homologer Körper besitzen das gleiche Refractionsäquivalent wie chemische Verbindungen derselben procentischen Zusammensetzung. Ein Gemenge aus 1 Mol. Essigsäure: $C^2H^4O^2$, und 1 Mol. Buttersäure: $C^4H^8O^2$, ($C^2H^4O^2 + C^4H^8O^2 = 2\,C^3H^6O^2$), besitzt das Refractionsäquivalent 28,69, wogegen der Propionsäure: $C^3H^6O^2$, der Werth 28,57 zukommt.

Durch Vergleich des molecularen Brechungsvermögens von Verbindungen, welche sich in der Zusammensetzung nur durch ein Atom Kohlenstoff oder zwei Atome Wasserstoff oder ein Atom Sauerstoff unterscheiden, hat man auch annähernd festgestellt, welchen Antheil je ein Atom jener Elemente an jenen Werthen hat, und so das **atomistische Brechungsvermögen** der Elemente ermittelt. Als atomistisches Brechungsvermögen oder als Refractionsäquivalent des Kohlenstoffs hat sich für die rothe Linie C des Sonnenspectrums (rothe Wasserstofflinie $H\alpha$) und die Formel $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d}$ nach Brühl, bei einfacher Bindung ergeben: $C = 2{,}48$; für Wasserstoff: $H = 1{,}04$; für Sauerstoff, einfach gebunden, $O' = 1{,}58$, doppelt gebunden, $O'' = 2{,}34$. In ähnlicher Weise ist ermittelt worden für Stickstoff (einfach gebunden): $N = 3{,}08$; für Chlor: $Cl = 6{,}02$ und für Brom: $Br = 8{,}95$.

Aus letzteren Werthen lässt sich das moleculare Brechungsvermögen organischer Verbindungen leicht mit annähernder Richtigkeit berechnen, da das Molecularbrechungsvermögen einer Verbindung, unter Berücksichtigung der Bindungsweise, annähernd gleich ist der Summe der Refractionsäquivalente der sie zusammensetzenden Elemente.

Umgekehrt kann man auch bei bekanntem molecularen Brechungsvermögen aus dem atomistischen Brechungsvermögen der in einer Verbindung enthaltenen Elemente die Zusammensetzung und Bindungsweise derselben ermitteln.

Sind in organischen Verbindungen **doppelte Bindungen** zwischen den Kohlenstoffatomen vorhanden, so ist das moleculare Brechungsvermögen derselben grösser, als der aus der Summe der atomistischen Brechungsvermögen berechnete Werth, und zwar ist der Ueberschuss proportional der Anzahl solcher doppelten Bindungen; er beträgt 1,78 Einheiten für eine, und $n \times 1{,}78$ Einheiten für n vorhandene Doppelbindungen, z. B.: Das moleculare Brechungsvermögen des Allylalkohols, welcher **eine** doppelte Bindung enthält: $CH^2{=}CH{-}CH^2{-}OH$, wurde für die Formel $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)\,d}$ zu 16,85 gefunden, wogegen dasselbe, gemäss obigem Gesetze, sich durch Rechnung als 17,04 ergiebt:

$$3 \times 2{,}48 + 6 \times 1{,}04 + 1{,}58 + 1{,}78 = 17{,}04.$$

Für jede **dreifache Bindung** erhöht sich das moleculare Brechungsvermögen einer Verbindung um 2,18. Die Atomrefraction für $-C{=}C-$ beträgt daher $2 \times 2{,}48 + 1{,}78$, für $-C{\equiv}C-$ $2 \times 2{,}48 + 2{,}18$. Diese Thatsachen finden bisweilen zur Entscheidung über die Constitution organischer Verbindungen Verwendung. So bestätigt z. B. das beobachtete Refractionsäquivalent 25,93 des Benzols: C^6H^6, das aus chemischen Gründen hierfür angenommene Vorhandensein von drei doppelten Kohlenstoffbindungen, da sich der Werth 25,93 nur unter Zurechnung von $3 \times 1{,}78$ aus dem atomistischen Brechungsvermögen ableitet:

$$6 \times 2{,}48 + 6 \times 1{,}04 + 3 \times 1{,}78 = 25{,}46.$$

b) Circularpolarisation.

Viele organische Körper besitzen die Fähigkeit, die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles entweder nach rechts oder nach links abzulenken. Verbindungen, welche diese Eigenschaft besitzen, bezeichnet man als **optisch active**. Einzelne Körper sind nur im festen Zustande, nicht dagegen im gelösten oder geschmolzenen Zustande optisch activ, z. B. Benzil: $C^{14}H^{10}O^2$, andere Körper drehen den polarisirten Lichtstrahl in fester und in gelöster Gestalt,

z. B. Strychninsulfat, während die Mehrzahl der optisch activen Verbindungen nur in Lösung Drehungsvermögen besitzt. Terpentinöl und Campher zeigen auch in dampfförmigem Zustande ihr ursprüngliches Drehungsvermögen.

Optisches Drehungsvermögen ist unmittelbar bis jetzt nur an solchen organischen Körpern beobachtet worden, welche durch den Lebensprocess gebildet, oder aus letzteren Verbindungen durch chemische Umwandlung erzeugt wurden. An künstlich dargestellten organischen Verbindungen ist bis jetzt eine optische Activität direct nicht beobachtet worden. Diese inactiven Verbindungen können jedoch häufig in optisch active übergeführt, bezüglich gespalten werden. So kann z. B. die synthetisch dargestellte, optisch inactive Weinsäure durch Erhitzen auf 170° C. in Traubensäure übergeführt werden, welche ihrerseits zerlegbar ist in Rechts- und Linksweinsäure. Eine derartige Zerlegung einer optisch inactiven Substanz in eine rechts- und in eine linksdrehende Modification kann durch Krystallisation gewisser Salze (siehe Traubensäure, Coniin) oder durch Aussaat gewisser Pilze, von *Penicillium glaucum* oder von Schizomyceten (siehe Milchsäure, Mandelsäure), durch deren Entwickelung die eine optisch active Modification zerstört wird, geschehen.

Optisch active Körper können häufig durch Einwirkung von Wärme in optisch inactive zurückverwandelt werden (siehe Weinsäure).

Die optische Activität ist nach Le Bel und van't Hoff an das Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome (vergl. Seite 54) geknüpft. Sind Verbindungen trotz des Vorhandenseins asymmetrischer Kohlenstoffatome optisch inactiv, so ist es wahrscheinlich, dass dieselben durch Vereinigung zweier optisch entgegengesetzter Modificationen entstanden, und daher durch geeignete Mittel in letztere zerlegbar sind.

Die Derivate eines optisch activen Körpers sind ebenfalls activ, jedoch nur so lange, als sie noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Geht durch eine tiefergehende Reaction die Asymmetrie verloren, so hört damit auch der neu entstandene Körper auf, optisch activ zu sein. Es sind daher die Salze, Aether und sonstigen einfachen Abkömmlinge der optisch activen Weinsäure ebenfalls activ. Das Gleiche gilt von der durch Reduction der Weinsäure entstehenden Aepfelsäure, wogegen die durch weitere Reduction der Weinsäure gebildete Bernsteinsäure, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom ($\dot{C}$) mehr enthält, optisch inactiv ist:

Weinsäure	Aepfelsäure	Bernsteinsäure.
H HO—Ċ—CO . OH │ HO—Ċ—CO . OH H	H HO—Ċ—CO . OH │ H . C—CO . OH H	H H . C—CO . OH │ H . C—CO . OH H

Der Grad der Drehung der Polarisationsebene hängt ab von der Natur der betreffenden Körper, der Concentration der Lösung, der Temperatur, der Art des Lösungsmittels und der Länge der Schicht der activen Flüssigkeit, durch die der polarisirte Lichtstrahl hindurch zu gehen hat. Bleiben letztere Bedingungen dieselben, so ist der Grad der Drehung direct proportional dem Gehalte der Lösung an activer Substanz.

Um das Drehungsvermögen verschiedener organischer Körper mit einander vergleichen zu können, drückt man den Grad der Drehung durch den Winkel $[\alpha]$ aus, um welchen die Ablenkung bei 1 dm langer Schicht und bei einer Concentration von 1 g optisch activer Substanz in 1 ccm Flüssigkeit für gelbes Licht erfolgt. Diesen Winkel $[\alpha]$ bezeichnet man als die specifische

Drehung. Die Rechtsgrade der Drehung kennzeichnet man durch +, die Linksgrade durch —.

Das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ ergiebt sich nach der Formel:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{d\,.\,l\,.\,p},$$

in welcher α = dem für einen bestimmten Lichtstrahl beobachteten Ablenkungswinkel, l = der Länge der angewendeten Flüssigkeitssäule in Decimetern, d = der Dichte der drehenden Flüssigkeit, p = der Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung ist. Das specifische Drehungsvermögen wird als $[\alpha]_D$ oder als $[\alpha]_j$ bezeichnet, je nachdem die Drehung auf die gelbe Natriumlinie D oder auf die Uebergangsfarbe j bezogen ist.

Das specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz bei einer bestimmten Temperatur eine constante Grösse, die jedoch mit dem Wechsel der Temperatur und je nach der Art und der Menge des Lösungsmittels variirt. Bei der Angabe des specifischen Drehungsvermögens ist daher ausser der Angabe des Lichtstrahles, auf welchen sich die Drehung bezieht, auch die Angabe der Temperatur, der Concentration und der Art der Lösung erforderlich.

Mit steigender Temperatur nimmt gewöhnlich das specifische Drehungsvermögen ab, mit wachsender Verdünnung zu. Auch die Art des Lösungsmittels ist häufig von Einfluss auf das Drehungsvermögen. So drehen z. B. Asparagin und Asparaginsäure in alkalischer Lösung nach links, in saurer Lösung dagegen nach rechts. Die Gegenwart mancher inactiven Substanzen, z. B. von Harnstoff, Arsenigsäureanhydrid, Arsensäure, Molybdänsäure, erhöhen das Drehungsvermögen. Das sehr schwache Drehungsvermögen des Mannits erfährt durch Zusatz von Kali- und Natronhydrat eine Verstärkung nach **links**, durch Zusatz von Ammoniak, Borax und Chlornatrium eine Verstärkung nach **rechts**. Durch Untersuchung einer Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration lässt sich rechnungsmässig der Einfluss des Lösungsmittels eliminiren und sich hierdurch die **wahre specifische Rotation** oder die **wahre Drehungsconstante**, welche mit A_D bezeichnet wird, ermitteln.

Als **moleculares Drehungsvermögen** $[M]$ bezeichnet man den Werth, welcher sich nach der Formel:

$$[M] = \frac{P[\alpha]}{100}$$

ergiebt (P = Moleculargewicht, $[\alpha]$ = specifisches Drehungsvermögen).

Das optische Drehungsvermögen fester organischer Körper scheint in einem gewissen Zusammenhange zu stehen mit der Krystallform derselben, indem nahezu alle optisch activen Verbindungen in hemiëdrischen Formen krystallisiren (vergl. I. anorgan. Theil, S. 46). Tritt ein Körper in zwei optisch activen Modificationen auf, so liegen die hemiëdrischen Flächen bei linksdrehenden Substanzen auf der linken Seite, wogegen dieselben sich bei den rechtsdrehenden, auf die gleichen Flächen, wie bei den linksdrehenden Krystallen bezogen, auf der rechten Seite befinden. Der eine Krystall erscheint so als das Spiegelbild des anderen (s. unter Weinsäure).

Worauf die optische Wirksamkeit flüssiger organischer Verbindungen oder der Lösungen fester Körper beruht, ist bis jetzt nicht ermittelt. Da hier entschieden kein Zusammenhang zwischen der Krystallform und dem Drehungsvermögen obwaltet, so ist wohl anzunehmen, dass letzteres den Molecülen der betreffenden flüssigen Körper selbst eigenthümlich, bezüglich eine Function der Atomgruppirung innerhalb der Molecüle ist.

Da jedoch optisch active Verbindungen häufig leicht in optisch inactive verwandelt werden können und ferner physikalisch isomere Körper (s. Seite 70) in ihrem chemischen Verhalten keine bemerkenswerthen Verschiedenheiten zeigen, so ist wohl kaum anzunehmen, dass die Ursache der optischen Verschiedenheit in einer Verschiedenheit der Structur zu suchen ist. Vielmehr ist, wie bereits Seite 54 erörtert wurde, das verschiedene optische Verhalten isomerer Körper zurückzuführen auf eine verschiedene Gruppirung der in sonst gleicher Reihenfolge mit einander verbundenen Atome im Raume, bei Gegenwart eines oder mehrerer **asymmetrischer Kohlenstoffatome**.

Löslichkeit organischer Verbindungen.

Für die Löslichkeit der organischen Körper gelten im Allgemeinen dieselben Gesetzmässigkeiten, wie für die anorganischen Verbindungen (s. I. anorg. Theil, Seite 37 u. f.).

Zahlreiche organische Verbindungen lösen sich in Wasser mehr oder minder leicht auf, einzelne derselben zerfliessen sogar bei der Aufbewahrung in der gewöhnlichen Atmosphäre, z. B. Acetamid, salzsaures Trimethylamin. Die in Wasser unlöslichen organischen Körper lösen sich meist ohne Veränderung in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten Oelen, Essigsäure, Petroleumäther, Benzol etc. Die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden organischen Verbindungen — Kohlenwasserstoffe — sind z. B. in Wasser wenig oder gar nicht löslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform und besonders leicht in Benzol und ähnlichen Verbindungen. In ähnlicher Weise, wie die Kohlenwasserstoffe, verhalten sich in den Löslichkeitsverhältnissen auch die Halogensubstitutionsproducte derselben.

Die von den Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Hydroxylderivate — Alkohole — sind im Allgemeinen in Wasser um so leichter löslich, je mehr Hydroxylgruppen: OH, in denselben vorhanden sind. So ist z. B. der Hexylalkohol: $C^6H^{13}.OH$, in Wasser nur wenig löslich, das Hexylenglycol: $C^6H^{12}(OH)^2$, dagegen mit Wasser mischbar, der Mannit: $C^6H^8(OH)^6$, eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirbare Substanz. Aehnliche Löslichkeitsverhältnisse, wie obige Hexylalkohole, zeigen auch die ein-, zwei- und dreiatomigen Phenole des Benzols: $C^6H^5 . OH$, $C^6H^4(OH)^2$, $C^6H^3(OH)^3$, und viele andere Hydroxylderivate mehr.

Auch bei den organischen Säuren scheinen zum Theil, ähnlich wie bei den Alkoholen, gewisse Regelmässigkeiten in der Löslichkeit obzuwalten, indem letztere mit dem Wachsthume der Basicität jener Säuren häufig ebenfalls eine Vermehrung erfährt. Die Buttersäure: $C^3H^7—CO.OH$, löst sich z. B. nicht gerade leicht in Wasser, schon grösser ist dagegen die Löslichkeit der Pyroweinsäuren: $C^3H^6(CO . OH)^2$, und noch beträchtlicher die der Tricarballylsäure: $C^3H^5(CO . OH)^3$. Bei den aromatischen Säuren ist jedoch die gegenseitige Stellung der Carboxylgruppen: CO . OH, nach deren Anzahl die Basicität der Säuren überhaupt sich bemisst, von wesentlichem Einflusse auf die Löslichkeit. Die Paraverbindungen sind weniger leicht löslich, als die entsprechenden Meta- und Orthoderivate [s. Phtalsäuren: $C^6H^4(CO . OH)^2$].

Von den einzelnen Gliedern **homologer Reihen** sind die Anfangsglieder stets leichter in Wasser löslich, als die kohlenstoffreicheren Endglieder. So lösen sich z. B. Ameisensäure: CH^2O^2, Essigsäure: $C^2H^4O^2$, und Propionsäure: $C^3H^6O^2$, in jedem Mengenverhältnisse in Wasser, schon schwieriger die Buttersäuren: $C^4H^8O^2$, die Valeriansäuren: $C^5H^{10}O^2$, die Capronsäuren: $C^6H^{12}O^2$, etc.,

gar nicht dagegen die Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, die Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, die Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$, etc.

Von isomeren Körpern besitzt häufig der mit niedrigerem Schmelzpunkte die grösste Löslichkeit (vgl. Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure).

Neutralisationswärme (Wärmetönung).

Die bei der Neutralisation der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ mit Kalihydrat in wässeriger Lösung entwickelte Wärmemenge, ist, sofern diese Salze durch Wasser nicht zersetzt werden, annähernd die gleiche (etwa 14000 Calorien). Die Phenole liefern nur einen halb so grossen Wärmewerth. Treten in die Phenole elektronegative Elemente (Cl, Br, J) oder elektronegative Atomgruppen (NO^2) substituirend ein, so tritt eine Vermehrung der Neutralisationswärme ein. Isomere Säuren entwickeln bei der Neutralisation eine gleiche Menge von Wärme.

Verbrennungswärme.

Die Wärmemengen, welche bei der Verbrennung organischer Verbindungen frei gemacht werden, zeigen gewisse Regelmässigkeiten, wenn man dieselben auf je ein Molecül der betreffenden Substanz bezieht: Molecularverbrennungswärme. In homologen Reihen steigt die Molecularverbrennungswärme ziemlich gleichmässig, und zwar mit jeder Zusammensetzungsdifferenz von CH^2 um 160000 Calorien. Isomere Körper von gleicher Constitution haben gleiche Verbrennungswärme, z. B. Aethylformiat und Methylacetat. Isomere Körper von verschiedener Constitution zeigen dagegen verschiedene Verbrennungswärmen, z. B. Aceton und Allylalkohol.

Zieht man von der Verbrennungswärme einer Verbindung die Verbrennungswärme der sie zusammensetzenden Elemente ab, so erhält man die Bildungswärme der betreffenden Verbindung. Da letztere mit der Constitution der Verbindungen im engsten Zusammenhange steht, so ist dieselbe für die Interpretation der Bindung und Gruppirung der Atome innerhalb des Molecüls häufig von besonderem Werthe.

Elektrische Leitfähigkeit.

Die Leiter der Elektricität zerfallen in zwei Gruppen: Leiter erster und zweiter Ordnung. Während die Leiter erster Ordnung (Metalle, Legirungen) direct, ohne eine Veränderung zu erleiden, leitfähig sind, werden die Leiter zweiter Ordnung (Säuren, Basen, Salze) oder die sogenannten Elektrolyte, erst leitfähig, indem sie durch die Elektricität eine Zersetzung in Ionen (vgl. I. anorg. Theil, S. 59) erleiden. Bei den Leitern erster Ordnung nimmt die Leitfähigkeit mit der Erhöhung der Temperatur ab, bei den Leitern zweiter Ordnung tritt dagegen hierdurch eine Vermehrung derselben ein.

Alle festen organischen Verbindungen sind Nichtleiter; das Gleiche gilt für die flüssigen Kohlenwasserstoffe, sowie für die Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansubstitutionsproducte. Als Leiter fungiren die Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Phenole etc. Mit wachsendem Moleculargewicht nimmt im Allgemeinen das Leitungsvermögen ab. Die meisten organischen Säuren sind im Gegensatz zu den anorganischen, im freien Zustande, schlechte Leiter. In ihren Salzen nähern sie sich dagegen der Leitfähigkeit der Salze der starken anorganischen

Säuren. Die Leitfähigkeit wächst ferner mit zunehmender Verdünnung, und zwar bei den schlechten Leitern rascher, als bei den guten.

Als Maass der Leitfähigkeit oder des Leitwiderstandes der Leiter erster Ordnung wird gewöhnlich die Quecksilbereinheit angenommen, die bei 0^0 einer Quecksilbersäule von einem Quadratmillimeter Querschnitt und einem Meter Länge entspricht. Die Leitfähigkeit der Leiter zweiter Ordnung oder der Elektrolyte wird auf Lösungen bezogen, welche ein Molecül der Substanz in Grammen enthalten. Dieser Werth wird als die moleculare Leitfähigkeit der betreffenden Substanz bezeichnet.

Die moleculare Leitfähigkeit der organischen Säuren (als Natriumsalze) erfährt eine regelmässige Zunahme mit dem Steigen der Basicität, dieselbe kann daher zur Ermittelung der letzteren dienen. Eine noch grössere Bedeutung hat die moleculare Leitfähigkeit dadurch erlangt, dass sich durch dieselbe die Dissociation der Elektolyte und hierdurch die chemische Affinität überhaupt, in manchen Fällen bemessen lässt.

Farbe der organischen Verbindungen.

Die überwiegende Mehrzahl der organischen Verbindungen ist im reinen Zustande ungefärbt oder nur von weisser Farbe. Eine nicht unbeträchtliche Anzahl, sowohl natürlich vorkommender, als auch künstlich erzeugter organischer Körper, zeichnet sich jedoch derartig durch intensive Farben aus, dass dieselben als Farbstoffe Verwendung finden können. In einzelnen Fällen ist zwischen der Farbe der gefärbten Verbindungen und der Zusammensetzung derselben ein gewisser Zusammenhang aufgefunden worden, in bei Weitem zahlreicheren Fällen war ein solcher Nachweis jedoch bisher nicht möglich. Jedenfalls hängt die Farbe eines organischen Körpers nicht allein ab von der Natur der Elemente, welche denselben zusammensetzen, sondern wesentlich auch von der Gruppirung der letzteren, oder von der chemischen Constitution der gefärbten Verbindung.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen — die Kohlenwasserstoffe — pflegen im reinen Zustande ungefärbt zu sein. Dasselbe gilt von den Chlor- und Bromsubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, wogegen die entsprechenden Jodverbindungen bisweilen eine gelbe oder gelbbraune Farbe besitzen (z. B. Jodoform: CHJ^3). Die zahlreichen Hydroxylabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe — die Alkohole —, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe OH ableiten, sind ungefärbt, jedoch bedingt nicht selten das gleichzeitige Vorhandensein anderer Elemente, namentlich in der Gruppe der aromatischen Verbindungen, eine mehr oder minder intensive Farbe. Aehnliche Verhältnisse, wie bei den Alkoholen, walten auch bezüglich der Farben bei den organischen Säuren ob.

Ist der Stickstoff in organischen Körpern in Gestalt der Nitrogruppe: NO^2, vorhanden, so sind gewöhnlich nur diejenigen Verbindungen gelb oder gelbroth gefärbt, in denen diese Gruppe durch das Stickstoffatom direct an Kohlenstoff gebunden ist — die Nitroverbindungen — (z. B. Nitrophenol: $C^6H^4{}^{OH}_{NO^2}$, Pikrinsäure: $C^6H^2{}^{OH}_{(NO^2)^3}$), wogegen diejenigen ungefärbt sind, in denen der Stickstoff durch Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden ist — die Salpetersäureäther — (z. B. Schiessbaumwolle, Nitroglycerin).

Die Verbindungen aus der Gruppe der Fettkörper (s. dort), ebenso die Körper, welche hierzu in naher Beziehung stehen, sind meist ungefärbt, da-

gegen sind zahlreiche Abkömmlinge der sogenannten aromatischen Verbindungen (s. dort) durch intensive Farbe ausgezeichnet, z. B. die Chinone, die Azo-, Nitro- und Nitrosoverbindungen, die Rosanilinabkömmlinge, die Phtaleïne etc.

Manche an sich farblose aromatische Verbindungen werden durch den Eintritt der Gruppe OH, NH^2, —N=N— etc. zu Farbstoffen. Diese farbstoffgebenden Gruppen werden auch als Chromophore bezeichnet. Das Nitrobenzol: $C^6H^5 . NO^2$, ist z. B. ungefärbt, das Nitrophenol: $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\OH\end{cases}$, und das Nitroanilin: $C^6H^4\begin{matrix}NO^2\\NH^2\end{matrix}$, dagegen stark gelb gefärbt. Das Nitrobenzol würde als das Chromogen letzterer Verbindungen zu betrachten sein. Auch die Salze mancher Körper sind stärker gefärbt, als die freie Base oder Säure selbst (vgl Rosanilin).

Geruch und Geschmack organischer Verbindungen.

Beziehungen zwischen dem Geruche organischer Körper und der Constitution derselben sind nur wenig bekannt. Im Allgemeinen besitzen nur solche Verbindungen einen hervortretenden Geruch, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder stark verflüchtigen. In vielen Fällen scheint eine Aehnlichkeit der Bestandtheile und der Constitution der betreffenden Körper auch eine gewisse Aehnlichkeit des Geruches zu bedingen. So besitzen z. B. die Kohlenwasserstoffe der verschiedenen Reihen einen Geruch, der bei den einzelnen Gliedern einer und derselben Gruppe ein sehr ähnlicher ist. Dasselbe gilt von den Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, welche meist einen chloroformartigen Geruch besitzen. Ebenso lässt sich auch eine gewisse Aehnlichkeit im Geruche erkennen bei verschiedenen Vertretern der Gruppe der Alkohole, der organischen Säuren, der einfachen und zusammengesetzten Aether etc.

Sogenannte scharfe oder stechende Gerüche kommen häufig Körpern zu, die durch eine starke Affinität oder eine grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind, wie z. B. den Säurechloriden, den Aldehyden etc.

Die Aminbasen oder substituirten Ammoniake zeigen fast alle einen Geruch, welcher an die Grundsubstanz derselben, das Ammoniak, erinnert. Zahlreiche Schwefelverbindungen, in denen dieses Element nicht mit Sauerstoff in Verbindung steht — die Mercaptane und Sulfäther —, kennzeichnen sich durch einen penetranten, widrigen Geruch. Im Gegensatze hierzu haben die Schwefelverbindungen, in denen der Schwefel an Sauerstoff gebunden ist, gewöhnlich gar keinen oder doch nur einen sehr schwachen Geruch.

In manchen Fällen ist die Ursache der Verschiedenheit des Geruches chemisch ähnlicher Substanzen noch vollständig unaufgeklärt. So besitzen z. B. viele ätherische Oele die gleiche Zusammensetzung $C^{10}H^{16}$, $C^{10}H^{16}O$, $C^{15}H^{18}O$, und in Folge dessen auch ein sehr ähnliches chemisches Verhalten, trotzdem ist der Geruch dieser Verbindungen je ein durchaus verschiedener.

Bezüglich des Geschmackes der organischen Verbindungen lassen sich noch weniger allgemeine Gesichtspunkte aufstellen, als dies bei dem Geruche derselben der Fall ist. Auch hier scheint eine Analogie in der chemischen Constitution bisweilen eine Aehnlichkeit in dem Geschmacke zu bedingen. So haben z. B. die in Wasser löslichen organischen Säuren, unabhängig von der Zahl der darin vorhandenen Carboxylgruppen: CO . OH, einen sauren Geschmack. Anders verhalten sich die Alkohole, welche sich von den Kohlen-

wasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten. Während die Anfangsglieder der einatomigen Alkohole dieser Reihe einen mehr oder minder geistigen Geschmack besitzen (Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol), haben die mehratomigen Alkohole derselben Gruppe einen ausgeprägt süssen Geschmack (Glycerin, Mannit, Zucker).

Viele organische Verbindungen, welche sich durch einen stechenden Geruch auszeichnen, besitzen auch einen scharfen ätzenden Geschmack. Zahlreiche Körper, die durch die Thätigkeit des pflanzlichen Organismus gebildet werden, haben einen intensiv bitteren Geschmack, z. B. die Bitterstoffe, die Alkaloide, gewisse Glycoside etc.

II.

SPECIELLER THEIL.

A. Organische Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette.

a. Kohlenwasserstoffe.

Der Kohlenstoff unterscheidet sich von allen anderen bis jetzt bekannten Elementen dadurch, dass er eine ausserordentlich grosse Anzahl von Wasserstoffverbindungen zu bilden im Stande ist, indem nicht nur das Kohlenstoffatom selbst, sondern auch die zahlreichen Kohlenstoffkerne (s. S. 42) die sämmtlichen freien Affinitätseinheiten durch Wasserstoff sättigen können. Diese Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, welche theils gasförmig, theils flüssig, theils fest, jedoch sämmtlich flüchtig sind, bezeichnet man als Kohlenwasserstoffe.

Durch directe Vereinigung lässt sich freier Wasserstoff nur schwierig mit freiem Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen verbinden. Letzteres geschieht nur mit Hülfe eines starken elektrischen Stromes, wenn dieser in einer Wasserstoffatmosphäre zwischen Kohleelektroden einen Flammenbogen hervorbringt (s. Acetylen). Leichter vollzieht sich die Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, wenn beide Elemente im Momente der Abscheidung zusammentreffen (s. Methan), oder wenn Wasserstoff im *statu nascendi* auf Halogenverbindungen des Kohlenstoffs oder auf Metallverbindungen dieses Elementes, z. B. Kohleeisen, einwirkt.

Je nach der Art der Bindung, durch welche die Kohlenstoffatome in den Molecülen der Kohlenwasserstoffe mit einander vereinigt sind, unterscheidet man, wenn man von einigen, bisher ziemlich vereinzelt dastehenden, relativ wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen absieht, dagegen die ringförmig gebundenen mit in Betracht zieht, hauptsächlich fünf Arten, bezüglich fünf grössere Reihen von Kohlenwasserstoffen:

1. Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe oder die Reihe der Ethane oder der Paraffine oder der Grenzkohlenwasserstoffe,

deren Glieder sämmtliche Kohlenstoffatome *nur in einfacher Bindung* enthalten (vergl. S. 42), z. B.:

Methan	Aethan	Propan
CH^4	CH^3 — CH^3	CH^3 — CH^2 — CH^3

etc.

2. Die *Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe* oder die Reihe der *Olefine*, in denen *zwei* der vorhandenen Kohlenstoffatome durch *eine doppelte Bindung*, die übrigen Kohlenstoffatome aber durch einfache Bindung zusammengehalten werden (vergl. S. 46), z. B.:

Aethylen	Propylen
CH^2 = CH^2	CH^3 — CH = CH^2

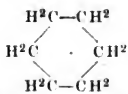
etc.

3. Die Reihe der *Acetylene*, welche entweder *zwei* durch *dreifache Bindung* oder *zwei mal zwei* durch *doppelte Bindung* mit einander verkettete Kohlenstoffatome enthalten, z. B.:

Acetylen	Allylen	Crotonylen
CH ≡ CH	CH^3 — C ≡ CH	CH^3 — CH = C = CH^2

etc.

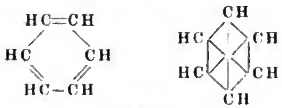
4. Die Reihe der *Naphtene* umfasst Kohlenwasserstoffe, welche die Kohlenstoffatome, die im Minimum in einer Anzahl von *sechs* vorhanden sind, in *einfacher*, aber *ringförmiger* Bindung enthalten, z. B.:



Hexanaphten (Hexahydrobenzol).

Die Naphtene sind identisch mit den hexahydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

5. Die Reihe der *aromatischen Kohlenwasserstoffe*, welche die Kohlenstoffatome in *ringförmiger Bindung* enthält, und zwar derartig, dass die im Minimum in einer Anzahl von *sechs* vorhandenen Kohlenstoffatome *abwechselnd durch je eine* und *durch je zwei* Affinitätseinheiten oder vielleicht auch *diagonal* mit einander verbunden sind, z. B.:



Benzol.

1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe: C^nH^{2n+2}.

(Ethane oder Paraffine oder Grenzkohlenwasserstoffe.)

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, benannt nach dem Anfangsgliede derselben, enthalten, wie bereits erwähnt, die Kohlenstoffatome sämmtlich nur in einfacher Bindung. In Folge letzterer Eigenschaft ist der Wasserstoffgehalt dieser Gruppe von Kohlenwasserstoffen grösser, als der irgend einer anderen Art dieser Verbindungen. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel C^nH^{2n+2}, worin *n* durch die Zahlen 1 bis mindestens 30 ersetzt sein kann. Die Anfangsglieder dieser Kohlenwasserstoffreihe (bis zu 4 Atomen Kohlenstoffgehalt) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; die Mittelglieder derselben (von C^5H^{12} bis $C^{16}H^{34}$) sind leicht bewegliche Flüssigkeiten von eigenthümlichem, zum Theil schwach ätherischem Geruche; die kohlenstoffreichsten Glieder endlich bilden feste, krystallinische Körper, die beim Erhitzen schmelzen und sich bei höherer Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Ein Gemisch letzterer Kohlenwasserstoffe ist in gewissen Paraffinsorten enthalten.

Die Bezeichnung Paraffine ist abgeleitet von *parum affinis*: wenig verwandt, da diese festen Kohlenwasserstoffe bei gewöhnlicher Temperatur von verschiedenen, energisch wirkenden Agentien, wie z. B. concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen werden. Da auch die flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe sich bei gewöhnlicher Temperatur durch eine ähnliche Widerstandsfähigkeit auszeichnen, so hat man die ganze Reihe dieser Verbindungen als **Paraffine** bezeichnet.

Da in der Reihe der Ethane die Kohlenstoffatome nur durch je eine Affinitätseinheit aneinander gekettet, die noch übrig bleibenden Valenzen aber **sämmtlich** durch Wasserstoffatome gesättigt sind, so hat man dieselben auch wohl als die Reihe der **gesättigten Kohlenwasserstoffe** oder der **Grenzkohlenwasserstoffe** benannt, da in ihnen die Aufnahmefähigkeit der Kohlenstoffkerne für Wasserstoff ihre Grenze erreicht hat.

Von den Halogenen, besonders vom Chlor, werden die Ethane leicht unter Bildung von **Substitutionsproducten** angegriffen, indem der Wasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff, zum Theil oder ganz durch Halogenatome ersetzt wird, z. B.:

$$CH^4 + 2Cl = CH^3Cl + HCl$$
$$CH^4 + 4Cl = CH^2Cl^2 + 2HCl$$

$$CH^4 + 6\,Cl = CHCl^3 + 3\,HCl$$
$$CH^4 + 8\,Cl = CCl^4 + 4\,HCl.$$

Durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* können die Halogensubstitutionsproducte der Ethane wieder in die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe zurückverwandelt werden, z. B.:

$$CCl^4 + 2\,H = CHCl^3 + HCl$$
$$CHCl^3 + 2\,H = CH^2Cl^3 + HCl$$
$$CH^2Cl^2 + 2\,H = CH^3Cl + HCl$$
$$CH^3Cl + 2\,H = CH^4 + HCl.$$

Findet die Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte statt, so vollzieht sie sich mit solcher Heftigkeit, dass bisweilen Kohle ausgeschieden wird.

In ähnlicher Weise, wie durch Halogene, lassen sich die Wasserstoffatome der Ethane auch durch andere Elementatome oder durch Atomgruppen substituiren. Es entstehen hierdurch ausserordentlich zahlreiche Verbindungen, welche sämmtlich als Abkömmlinge oder Derivate der Ethane zu betrachten sind, und daher auch ebenso wie diese sämmtliche Kohlenstoffatome in nur einfacher Bindung enthalten. Letztere Verbindungen bezeichnet man als die Gruppe der Fettkörper, oder als aliphatische Verbindungen (von ἄλειφαρ Fett), da einzelne der einbasischen Säuren, welche dieser Classe von Körpern angehören, in den pflanzlichen und thierischen Fetten fertig gebildet vorkommen.

Die bei der Substitution der Ethane unangegriffen bleibenden Kohlenwasserstoffreste fungiren, je nachdem in den Ethanen ein, zwei, drei oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt sind, als ein-, zwei-, drei- oder mehrwerthige Radicale — Alkoholradicale — (vergl. S. 28 und 43). Die einwerthigen Alkoholradicale oder die sogenannten Alkyle pflegt man gewöhnlich durch die Endung „yl" zu kennzeichnen, die zweiwerthigen oder die sogenannten Alkylene durch die Endung „ylen" oder „ylenyl" und die dreiwerthigen oder die sogenannten Alkine durch die Endung „in", während die den Radicalen entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe die Endung „an" tragen, z. B.:

Kohlenwasserstoffe		Einwerthige Radicale (Alkyle)		Zweiwerthige Radicale (Alkylene)		Dreiwerthige Radicale (Alkine)	
Methan . .	CH^4	Methyl . .	CH^3	Methylen . .	CH^2*)	Methin . .	CH
Aethan . .	C^2H^6	Aethyl . .	C^2H^5	Aethylen . .	C^2H^4	Aethin . .	C^2H^3
Propan . .	C^3H^8	Propyl . .	C^3H^7	Propylen . .	C^3H^6	Propin . .	C^3H^5
Butan . . .	C^4H^{10}	Butyl . . .	C^4H^9	Butylen . . .	C^4H^8	Butin . . .	C^4H^7
Pentan . .	C^5H^{12}	Pentyl . .	C^5H^{11}	Pentylen . .	C^5H^{10}	Pentin . .	C^5H^9

etc.

Entsprechend den Ethanen, denen, wie bereits erwähnt, die allgemeine Formel C^nH^{2n+2} zukommt, lassen sich auch die ein- und mehr-

*) Oder Methylenyl CH^2, Aethylenyl C^2H^4, Propylenyl C^3H^6 etc.

werthigen Alkoholradicale durch allgemeine Formeln ausdrücken, nämlich die einwerthigen als C^nH^{2n+1}, die zweiwerthigen als C^nH^{2n}, die dreiwerthigen als C^nH^{2n-1} etc.

In Wasser sind die Ethane vollständig oder fast vollständig unlöslich, leichter lösen sich dieselben in Alkohol und besonders leicht in Benzol. Entzündet, verbrennen die Ethane, je nach dem Kohlenstoffgehalte, mit mehr oder minder leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Das specifische Gewicht der flüssigen und festen Ethane ist niedriger, als das des Wassers.

Vorkommen und Bildung der Ethane.

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe finden sich in der Natur in reichlicher Menge vor. Sie verdanken hier ihre Entstehung vermuthlich der Zersetzung kohlenstoffreicher organischer Verbindungen bei Luftabschluss. So kommen z. B. Ethane vor unter den Producten der Fäulniss und der Verwesung, in den Producten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Körper (des Holzes, der Stein- und Braunkohle), sowie als häufige Begleiter der natürlichen Kohlen. Von besonderer Wichtigkeit ist das Vorkommen der Ethane in Gestalt des Erdöles, besonders des Petroleums von Pennsylvanien, welches im natürlichen Zustande dieselben vom Sumpfgas an bis aufwärts zu den kohlenstoffreichsten Gliedern enthält. Aus diesem Rohpetroleum sind daher auch bereits zahlreiche Repräsentanten dieser Kohlenwasserstoffreihe durch fractionirte Destillation isolirt worden. Feste Paraffine kommen ebenfalls in beträchtlichen Mengen in der Natur vor, und zwar theils gelöst in den Erdölen, theils abgelagert in Gestalt des sogenannten Erdwachses oder Ozokerits. Auch im Pflanzenreiche finden sich Ethane. So besteht z. B. das ätherische Oel des Terpentins der *Pinus sabiana* nahezu aus reinem Normal-Heptan vom Siedepunkte 98,27° C. und dem specifischen Gewichte 0,688 bei 15° C., ebenso gehört auch der feste Bestandtheil des ätherischen Rosenöles, das Rosenölstearopten, zur Gruppe der Ethane. Kohlenwasserstoffe von den Eigenschaften der Paraffine kommen in den Blüthen von *Chrysanthemum cinerariaefolium*, ferner in *Cascara amarga*, Phlox und anderen Pflanzen vor. Normales Undecan: $C^{11}H^{24}$, vom Siedepunkte 192 bis 195° C. und dem specif. Gew. 0,74 bei 20° bildet einen Bestandtheil des ätherischen Ameisenöls (von *Formica rufa*). Auch das Bienenwachs enthält 12 bis 14 Proc. der Kohlenwasserstoffe $C^{27}H^{56}$ und $C^{31}H^{64}$.

Obschon es bisher nicht gelungen ist, ein Ethan durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff zu erzeugen, so giebt es doch zahlreiche Methoden, um Ethane künstlich, besonders aus anderen organischen Körpern, darzustellen. Die wichtigsten dieser Methoden mögen hier Erwähnung finden:

1. Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe werden gebildet beim Auflösen von Gusseisen (Kohleneisen) in verdünnten Mineralsäuren.

2. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) auf die Halogenverbindungen der Alkoholradicale. Besonders geeignet sind hierzu die Jodide der Alkoholradicale, welche sich leicht aus den ein- oder mehrwerthigen Alkoholen durch Einwirkung von Jodwasserstoff erzeugen lassen. Auf diese Weise kann ein jeder Alkohol leicht in ein Ethan von gleichem Kohlenstoffgehalte verwandelt werden, z. B.:

$C^2H^5 . OH$	+	HJ	=	C^2H^5J	+	H^2O
Aethylalkohol		Jodwasserstoff		Jodäthyl		Wasser
C^2H^5J	+	$2H$	=	C^2H^6	+	HJ
Jodäthyl		Wasserstoff		Aethan		Jodwasserstoff.

Auch durch Erhitzen von Jodverbindungen der Alkoholradicale mit Zink und Wasser in geschlossenen Gefässen auf etwa 200°, oder durch Erhitzen derselben mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200 bis 300°, lassen sich Ethane künstlich darstellen, z. B.:

C^4H^9J	+	Zn	+	H^2O	=	C^4H^{10}	+	$Zn\begin{cases} J \\ OH \end{cases}$
Jodbutyl		Zink		Wasser		Butan		Basisches Jodzink

$C^5H^{11}J$	+	HJ	=	C^5H^{12}	+	$2J$
Jodpentyl		Jodwasserstoff		Pentan		Jod.

Ueberhaupt scheinen sich alle organischen Verbindungen in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe umwandeln zu lassen, wenn sie mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure (bei Gegenwart von amorphem Phosphor) auf hohe Temperatur erhitzt werden.

3. Durch vorsichtiges Eintragen der Zinkverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale (Zinkalkyle) in Wasser, z. B.:

$Zn(CH^3)^2$	+	$2H^2O$	=	$2CH^4$	+	$Zn(OH)^2$
Zinkmethyl		Wasser		Methan		Zinkhydroxyd.

Die zu dieser Bereitungsweise erforderlichen Zinkverbindungen entstehen beim Erhitzen der Jodverbindungen der betreffenden Alkoholradicale mit überschüssigem Zink und etwas fertigem Zinkalkyl auf 100°.

Nach den meisten der vorstehenden Bildungsweisen erscheinen die Ethane als die W a s s e r s t o f f v e r b i n d u n g e n d e r b e t r e f f e n d e n A l k o h o l r a d i c a l e, in Folge dessen werden dieselben bisweilen auch als solche bezeichnet. So führt z. B. das M e t h a n: CH^4, auch den Namen M e t h y l w a s s e r s t o f f oder M e t h y l h y d r ü r, das A e t h a n: C^2H^C, den Namen A e t h y l w a s s e r s t o f f oder A e t h y l h y d r ü r, das B u t a n: C^4H^{10}, den Namen B u t y l w a s s e r s t o f f oder B u t y l h y d r ü r etc. Letztere Bezeichnungsweise ist wenig glücklich gewählt, da sie zu der Annahme verleiten kann, dass in jenen Kohlenwasserstoffen ein Atom Wasserstoff in anderer Weise gebunden sei, als die übrigen, was jedoch durchaus nicht der Fall ist.

4. Eine weitere Methode der künstlichen Darstellung der Ethane besteht darin, dass man die Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale mit Natrium behandelt, oder dieselben mit Zink oder Silber auf etwa 150° erhitzt, z. B.:

$2CH^3J$	+	$2Na$	=	C^2H^6	+	$2NaJ$
Jodmethyl		Natrium		Aethan		Jodnatrium

C^2H^5J	+	CH^3J	+	$2Na$	=	C^3H^8	+	$2NaJ$
Jodäthyl		Jodmethyl		Natrium		Propan		Jodnatrium

$2C^2H^5J$	+	Zn	=	C^4H^{10}	+	ZnJ^2
Jodäthyl		Zink		Butan		Jodzink.

Nach letzteren Bildungsweisen, welche den Aufbau kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe aus kohlenstoffärmeren Verbindungen ermöglichen, erscheinen die Ethane als Verbindungen zweier gleichen oder zweier verschiedenen Alkoholradicale, oder als sogenannte Dialkyle. Man betrachtete die Dialkyle früher als die Alkoholradicale selbst, welche man auf diese Weise glaubte isolirt zu haben, bis man sich später durch die Bestimmung der Moleculargrösse und durch das Studium der Eigenschaften dieser Verbindungen überzeugte, dass dieselben nicht identisch, sondern nur polymer mit jenen Radicalen sind, indem beide zwar die gleiche procentische Zusammensetzung, nicht aber die gleiche Moleculargrösse besitzen.

5. Ethane bilden sich ferner bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung der Alkalisalze einbasischer organischer Säuren, wobei sich unter Bildung von Kaliumcarbonat, am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Pole das Ethan und Kohlensäureanhydrid abscheiden, z. B.:

$$2\,\begin{matrix}CH^3\\|\\CO\,.\,OK\end{matrix} + H^2O = \begin{matrix}CH^3\\|\\CH^3\end{matrix} + CO^2 + H^2 + K^2CO^3$$

Kalium-acetat, Wasser, Aethan, Kohlensäure-anhydrid, Wasser-stoff, Kalium-carbonat.

6. Auch bei der trockenen Destillation der Salze der organischen Säuren mit überschüssigem Aetzkali werden Ethane gebildet, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CO\,.\,OK\end{matrix} + KOH = CH^4 + K^2CO^3$$

Kalium-acetat, Kalium-hydroxyd, Methan, Kalium-carbonat.

7. Die kohlenstoffreicheren Ethane lassen sich aus den entsprechenden Fettsäuren oder Ketonen (nach vorhergegangener Ueberführung in Chloride durch PCl^5), auch durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200 bis 240° gewinnen, z. B.:

$$C^9H^{18}O^2 + 6\,HJ = C^9H^{20} + 2\,H^2O + 6\,J$$

Nonylsäure, Jodwasserstoff, Nonan, Wasser, Jod

$$C^9H^{19}-CO-CH^3 + PCl^5 = C^9H^{19}-CCl^2-CH^3 + POCl^3$$

Methyl-Nonylketon, Dichlorundecan

$$C^9H^{19}-CCl^2-CH^3 + 4\,HJ = C^9H^{19}-CH^2-CH^3 + 2\,HCl + 4\,J$$

Dichlorundecan, Undecan.

Die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in welcher die Kohlenstoffatome nur in einer einfachen, fortlaufenden Kette aneinander gereiht sind, bei denen somit kein Kohlenstoffatom mit mehr als zwei anderen in Verbindung steht, bezeichnet man als normale Ethane oder als normale Paraffine.

Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe: C^nH^{2n+2}.
(Paraffine, Ethane oder Grenzkohlenwasserstoffe.)

		Schmelzpunkt	Siedepunkt			Schmelzpunkt	Siedepunkt
CH^4	Methan	— 186°	— 164°	C^4H^{10}	N.*) Butan	—	+ 1°
C^2H^6	Aethan	—	Gas		Isobutan	—	— 17°
C^3H^8	Propan	—	Gas				

*) N. = Normal (vergl. oben).

		Schmelz-punkt	Siede-punkt			Schmelz-punkt	Siede-punkt
C^5H^{12}	N. Pentan	—	+ 37°	$C^{19}H^{40}$	N. Nonadecan	32°	330°
	Isopentan	—	30°	$C^{20}H^{42}$	N. Eikosan	37°	—
	Tert. Pentan	— 20°	9,5°	$C^{21}H^{44}$	N. Heneikosan	40°	—
C^6H^{14}	N.*) Hexan	—	69°	$C^{22}H^{46}$	N. Dokosan	44°	—
C^7H^{16}	N. Heptan	—	98°	$C^{23}H^{48}$	N. Trikosan	48°	—
C^8H^{18}	N. Octan	—	125°	$C^{24}H^{50}$	N. Tetrakosan	51°	—
C^9H^{20}	N. Nonan	— 51°	150°	—			
$C^{10}H^{22}$	N. Decan	— 32°	173°	$C^{27}H^{56}$	N. Heptakosan	60°	—
$C^{11}H^{24}$	N. Undecan	— 26°	195°	—			
$C^{12}H^{26}$	N. Dodecan	— 12°	214°	$C^{31}H^{64}$	N. Hentriakontan	68°	—
$C^{13}H^{28}$	N. Tridecan	— 6°	234°	—			
$C^{14}H^{30}$	N. Tetradecan	+ 5°	253°	$C^{35}H^{72}$	N. Pentatriakontan	75°	—
$C^{15}H^{32}$	N. Pentadecan	+ 10°	271°				
$C^{16}H^{34}$	N. Hexadecan	+ 18°	288°				
$C^{17}H^{36}$	N. Heptadecan	23°	303°				
$C^{18}H^{38}$	N. Octadecan	28°	317°				

Methan: CH^4.

Moleculargewicht: 16.

(In 100 Thln., C: 75,0; H: 25,0.)

Syn.: Sumpfgas, Grubengas, Methylwasserstoff, Methylhydrür, leichter Kohlenwasserstoff.

Geschichtliches. Das Vorkommen gasförmiger Ausströmungen aus dem Boden und die Brennbarkeit derselben ist bereits im Alterthume beobachtet worden. Die nähere Kenntniss des Sumpfgases ist jedoch erst das Verdienst von Volta (1778) und besonders von Henry (1805), welche dasselbe von anderen brennbaren Gasen unterscheiden lehrten.

Vorkommen. Das Sumpfgas entströmt, wie bereits erwähnt, seit undenklichen Zeiten dem Erdboden an verschiedenen Stellen, so z. B. in Italien, Persien, China, Nordamerika etc. Die heiligen Feuer von Baku am Kaspischen Meere sind nichts Anderes als brennendes Sumpfgas, dem Stickstoff, Kohlensäureanhydrid und Dämpfe von Steinöl beigemengt sind. Auch das aus dem Schlamme der Sümpfe und Moräste aufsteigende, durch Fäulniss und Verwesung organischer Substanzen (besonders aus Cellulose) gebildete Gas — Sumpfgas — enthält Methan neben Kohlensäureanhydrid, Stickstoff und zuweilen auch Schwefelwasserstoff. Aehnlichen Ursprungs ist wahrscheinlich auch das aus den sogenannten

*) N. = Normal (vergl. oben).

Schlammvulcanen in grösserer oder geringerer Reinheit entweichende Methan.

Einige nicht schlammige Quellen und Wässer enthalten ebenfalls Methan in grösserer und geringerer Menge, so z. B. die Schwefelquelle zu Weilbach, die Aachener Kaiserquelle, verschiedene Mineralwässer des Banats, die Fumarolen Toscanas etc. Auch in dem Steinsalze Wieliczka's, dem sogenannten Knistersalze, sowie in den Darmgasen des Menschen, in den Respirationsgasen der Schafe und Kälber ist das Vorhandensein von Methan constatirt worden.

In beträchtlicher Menge findet sich das Methan ferner in den Stein- und Braunkohlengruben, wo es in Folge langsamer Zersetzung der Kohlen gebildet wird und sich, gemengt mit Stickstoff und Kohlensäureanhydrid, in den Spalten und Höhlungen ansammelt. Werden letztere beim Abbau der Kohlen geöffnet, so entströmt das angesammelte Gas nicht selten mit grosser Heftigkeit. Durch Entzündung derartiger, mit Luft gemengter Grubengase (schlagender Wetter oder feuriger Schwaden) an den Grubenlichtern, oder durch Pulversprengungen, entstehen jene furchtbaren Explosionen, denen alljährlich, trotz Anwendung der Davy'schen Sicherheitslampe, zahlreiche Menschenleben zum Opfer fallen.

Das Gas, welches den Steinölquellen in reichlicher Menge entströmt, enthält ebenfalls Methan, neben Wasserstoff und Homologen des Methans.

Bildung und Darstellung. Werden organische Substanzen, wie Holz, Torf, Steinkohlen, bituminöse Gesteine, der trockenen Destillation unterworfen, so wird hierbei neben anderen Kohlenwasserstoffen stets auch Methan in reichlicher Menge gebildet. Das Methan ist daher ein nie fehlender Bestandtheil des Leuchtgases.

Synthetisch lässt sich das Methan erhalten durch Leiten eines Gemenges von Schwefelwasserstoff: H^2S, und Schwefelkohlenstoff: CS^2, über glühendes Kupfer:

$$2\,H^2S + CS^2 + 8\,Cu = CH^4 + 4\,Cu^2S,$$

sowie beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Kohlenoxyd: CO, und Wasserstoff:

$$CO + 6\,H = CH^4 + H^2O.$$

Um Methan in grösserer Menge darzustellen, erhitzt man in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase ein inniges Gemenge aus 1 Thl. entwässerten Natriumacetats und 3 Thln. Natronkalk, oder 3 Thln. Aetzbaryt:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO\,.\,ONa \end{matrix} + NaOH = CH^4 + Na^2CO^3$$

Natriumacetat — Natriumhydroxyd — Methan — Natriumcarbonat.

Das auf letztere Weise gewonnene Methan enthält jedoch stets wechselnde Mengen von Wasserstoff und von Aethylen. In vollständiger Reinheit wird das Methan erhalten durch Zersetzung von Zinkmethyl mit Wasser (s. S. 82).

Eigenschaften. Das Methan bildet ein farb- und geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas vom specifischen Gewichte 0,559 (Luft = 1). Unter einem

Drucke von 6,7 Atmosphären verflüssigt sich das Methan bei — 130,9° C. Das flüssige Methan siedet bei — 164° C. und erstarrt bei — 186° C. Mit dem doppelten Volum Sauerstoff oder mit dem zehnfachen Volum Luft gemischt, explodirt das Methan bei Berührung mit einer Flamme mit ausserordentlicher Heftigkeit (schlagende Wetter s. oben). Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht auf Methan ein, im directen Sonnenlichte explodirt jedoch das Gemenge ebenfalls mit grosser Heftigkeit. Im zerstreuten Tageslichte wirkt Chlorgas substituirend auf Methan ein und erzeugt je nach den Mengenverhältnissen Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan: CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$ und CCl^4. Aehnlich verhält sich auch das Brom.

Lässt man durch Methan, welches durch Quecksilber abgesperrt ist, anhaltend elektrische Funken schlagen, so wird es unter annähernder Verdoppelung seines Volums in Wasserstoff und sich abscheidende Kohle zerlegt:

$$CH^4 = C + 4H.$$

Mit Luft gemengt kann das Methan ohne nachtheilige Folgen eingeathmet werden.

Aethan: C^2H^6 oder $CH^3—CH^3$.

Moleculargewicht: 30.

(In 100 Thln., C: 80,0; H: 20,0.)

Syn.: Aethylwasserstoff, Dimethyl.

Das Aethan bildet einen Bestandtheil des Leuchtgases, sowie der den Steinölquellen entströmenden gasförmigen Producte. Gelöst ist dasselbe in dem rohen amerikanischen Petroleum enthalten.

Künstlich kann das Aethan nach den auf S. 82 u. f. angegebenen allmeinen Darstellungsmethoden der Ethane bereitet werden.

Eigenschaften. Das Aethan bildet ein farb- und geruchloses, in Wasser kaum lösliches Gas, welches bis jetzt noch nicht verflüssigt worden ist. Sein specif. Gew. ist 1,037 (Luft = 1). Angezündet, brennt das Aethan mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Chlor und Brom wirken auf Aethan substituirend ein, ähnlich wie auf Methan.

Propan: C^3H^8 oder $CH^3—CH^2—CH^3$.

Moleculargewicht: 44.

(In 100 Thln., C: 81,82; H: 18,18.)

Syn.: Propylwasserstoff, Methyl-Aethyl.

Das Propan findet sich in dem rohen amerikanischen Petroleum. Künstlich kann dasselbe ähnlich, wie das Aethan dargestellt werden.

Das Propan bildet ein farbloses, brennbares, in Alkohol leicht lösliches Gas, welches unterhalb — 17° sich verflüssigen lässt.

Während von den Kohlenwasserstoffen CH^4, C^2H^6 und C^3H^8 der Theorie nach nur je einer existiren kann und in Wirklichkeit auch nur je einer existirt, sind von dem vierten Gliede dieser Reihe: C^4H^{10}, dem

Butan oder Butylwasserstoff, bereits zwei Isomere nicht nur möglich, sondern auch wirklich bekannt: normales Butan: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^3$, welches im amerikanischen Petroleum vorkommt, farbloses, bei + 1° zu einer Flüssigkeit condensirbares Gas, und Isobutan: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH—CH^3$, farbloses, bei — 17° condensirbares Gas. Bei dem fünften Gliede der Ethanreihe C^5H^{12}, steigt die Zahl der möglichen Isomeren schon auf 3, beim sechsten Gliede C^6H^{14}, auf 5, beim siebenten Gliede: C^7H^{16}, auf 9, im achten Gliede: C^8H^{18}, auf 18, im zehnten Gliede: $C^{10}H^{22}$, auf 75, im zwölften Gliede: $C^{12}H^{26}$, auf 355, im dreizehnten Gliede: $C^{13}H^{28}$, auf 802 etc. Von dem Kohlenwasserstoffe $C^{30}H^{62}$ dürften theoretisch sogar weit über eine Million Isomere existiren. Mit dem Wachsthume der Kohlenstoffkerne an Kohlenstoffatomen steigert sich somit die Zahl der der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffe in sehr beträchtlicher Weise. Von diesen isomeren Kohlenwasserstoffen sind jedoch bis jetzt nur verhältnissmässig wenige im reinen Zustande dargestellt worden, und zwar theils durch fractionirte Destillation des amerikanischen Steinöles, theils auf künstlichem Wege nach den auf S. 82 u. f. angegebenen Methoden. Im Nachstehenden mögen nur die Siedepunkte und specifischen Gewichte einiger aus dem amerikanischen Petroleum isolirter, zum Theil vielleicht normaler Ethane Erwähnung finden.

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Pentan, C^5H^{12}	37 — 39°	0,628 bei 16°
Hexan, C^6H^{14}	70°	0,663 „ 17°
Heptan, C^7H^{16}	97,5 — 99°	0,691 „ 18,5°
Octan, C^8H^{18}	123 — 125°	0,706 „ 15,6°
Nonan, C^9H^{20}	136 — 138°	0,741 „ 15°
Decan, $C^{10}H^{22}$	158 — 162°	0,757 „ 15°
Undecan, $C^{11}H^{24}$	180 — 182°	0,765 „ 16°
Dodecan, $C^{12}H^{26}$	196 — 200°	0,774 „ 17°
Tridecan, $C^{13}H^{28}$	218 — 220°	0,792 „ 20°
Tetradecan, $C^{14}H^{30}$ . . .	236 — 240°	0,809 „ 20°
Pentadecan, $C^{15}H^{32}$ . .	258 — 262°	0,825 „ 19°
Hekdecan, $C^{16}H^{34}$ . . .	278 — 280°	—

Erdöl.

(Steinöl, Petroleum.)

Mit den Namen Erdöl, Steinöl oder Petroleum bezeichnet man ein Gemenge flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche an verschiedenen Orten freiwillig oder unfreiwillig aus dem Erdboden quellen.

Geschichtliches. Das Erdöl und sein Verharzungsproduct, das Erdpech, waren als Naturproducte schon in den ältesten Zeiten bekannt

und fanden als solche vielfache Verwendung. Die Ausbeutung der amerikanischen Petroleumquellen datirt jedoch erst aus dem Jahre 1857. Für Beleuchtungszwecke findet das Petroleum erst seit dem Jahre 1859 in ausgedehnterem Maasse Verwendung. Nachdem auch in anderen Orten, namentlich im Kaukasus und in Galizien, Petroleum in enormen Mengen aufgefunden ist, hat die Gewinnung und Verwendung des Erdöles einen solchen Umfang erlangt, dass dasselbe einen Handelsartikel ersten Ranges bildet.

Vorkommen. Das Steinöl quillt an vielen Orten in grösserer oder geringerer Menge aus dem Erdboden. Sein Auftreten ist nicht nur in allen Staaten Europas beobachtet worden, sondern auch in Asien, Afrika, und in Nord- und Südamerika. In Deutschland finden sich nur verhältnissmässig spärliche Oelquellen (Tegernsee in Bayern, Sehnde und Oelheim in Hannover, Klein-Schöppenstedt in Braunschweig, Pechelbronn im Elsass etc.), ebenso in England, Frankreich und Spanien. In reichlicherer Menge trat früher das Erdöl in Italien zu Amiano, unweit Parma, zu Tage, letzteres fand daher daselbst bereits vor mehr als 100 Jahren zu Beleuchtungszwecken Verwendung. Grössere Mengen von Erdöl liefern ferner Galizien, die russischen Provinzen des Kaspischen-, Schwarzen- und Asowschen Meeres (besonders die Halbinsel Apscheron und die Insel Tschelekän im Kaspischen Meere), Syrien, Mesopotamien, Indien, Birma (Rangoon) etc.

In überwiegend grösster Menge kommt jedoch das Erdöl in Südrussland (s. oben), sowie in Süd- und Nordamerika vor, von denen besonders Russland und Nordamerika, vermöge ihres unermesslichen Reichthums an diesem Naturproducte, gegenwärtig fast die ganze civilisirte Welt damit versorgen.

In dem deutschen Handel befinden sich besonders drei Sorten von Erdöl, welche sich sowohl durch ihre Herkunft, als auch durch die in denselben enthaltenen Bestandtheile unterscheiden, nämlich das amerikanische oder pennsylvanische Steinöl, das russische Steinöl und das galizische Steinöl.

I. Amerikanisches oder pennsylvanisches Steinöl.

Das amerikanische oder pennsylvanische Erdöl ist im Wesentlichen ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, und zwar finden sich in dem naturellen Producte die Glieder dieser Reihe vom Methan aufsteigend bis zu den kohlenstoffreichsten Repräsentanten. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffe Methan, Aethan, Propan, Butan sind zum Theil in dem rohen Erdöle gelöst, zum Theil entweichen sie aus den Erdölquellen. Ausser den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe enthält das amerikanische Erdöl noch kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, von denen bis jetzt Pseudocumol

und Mesitylen: $C^6H^3(CH^3)^3$ (bis 8 Proc. im Rohöle, bis 0,2 Proc. im Brennöle), mit Sicherheit nachgewiesen sind, sowie hydrirter aromatischer Kohlenwasserstoffe (vergl. russisches Petroleum). Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe scheinen nicht darin vorzukommen. Einzelne Sorten des Roherdöls scheinen ganz sauerstofffrei zu sein, die meisten Sorten enthalten jedoch kleine Mengen sauerstoffhaltiger und bisweilen auch schwefelhaltiger Verbindungen.

Der erdölreiche District Nordamerikas erstreckt sich parallel dem Alleghanygebirge vom Ontario-See aus bis zur Grenze von Virginien und Kentucky. Derselbe umfasst daher die westlichen Theile der Staaten New-York, Pennsylvanien und Virginien, sowie die an den Ohio grenzenden Theile Ohios und Kentuckys. Die ergiebigsten Erdölquellen befinden sich in dem Oil-creek-Thale, dessen Hauptplatz Oil-City ist.

In Canada wird das Erdöl besonders am Busen von St. Lorenz und auf der westlichen Seite zwischen dem Huronen-, Erie- und Ontario-See liegenden Halbinsel gewonnen. Auch in Californien, auf Trinidad, in Peru und in Bolivia kommt Erdöl in grosser Menge vor.

Das Rohpetroleum findet sich in Pennsylvanien und in den Nachbarstaaten vorzugsweise in den unterirdischen Höhlungen und Klüften eines lockeren, der oberen devonischen Schicht angehörenden Sandsteines. In Canada kommt dasselbe in einer, dem Silur und Devon angehörenden Kalksteinformation vor. Diese Gesteine sind von Petroleum mehr oder minder durchdrungen.

Behufs Gewinnung des Rohpetroleums treibt man in das Gestein mehr oder weniger tiefe Bohrlöcher, aus denen das Erdöl entweder freiwillig ausfliesst, zuweilen sogar unter starkem Drucke herausschiesst, oder aus denen es durch Pumpen gehoben wird. An einigen Orten des Oeldistrictes kommen beständig fliessende Quellen vor, an anderen Orten genügt es, Brunnen in den mit Oel getränkten Boden zu graben, um letzteres hierin anzusammeln und alsdann auszuschöpfen.

Ueber die Entstehung des Erdöles sind die Ansichten der verschiedenen Beobachter noch sehr getheilt. Vermuthlich ist dasselbe durch einen langsamen, durch erhöhte Temperatur und besonders durch starken Druck eingeleiteten Zersetzungsprocess pflanzlicher und namentlich thierischer Organismen (grosser Fettmassen), welche im Schoosse der Erde massenweise angehäuft sind, im Laufe der Jahrtausende gebildet worden. Vielleicht sind es besonders die im marinen Leben der Seethiere sich in grossen Massen anhäufenden Fettsubstanzen, welche als Rohstoffe zur Bildung des Erdöles dienten. Dass gerade Fettmassen an der Bildung des Petroleums betheiligt sind, geht aus den Versuchen von C. Engler hervor, durch welche constatirt wurde, dass Thran, der einer sehr hohen Temperatur und gleichzeitig einem sehr starken Drucke ausgesetzt wird, als Zersetzungsproduct ein Liquidum liefert, welches in den Eigenschaften

und in der Zusammensetzung dem amerikanischen Rohpetroleum ähnlich ist. Das mit dem Erdöle stets gemeinsam auftretende Salzwasser scheint ebenfalls auf eine Meeresfauna hinzuweisen.

Das pennsylvanische Rohöl bildet eine bräunliche, fluorescirende Flüssigkeit von 0,782 bis 0,820 specif. Gew. In einzelnen Fällen steigt das specifische Gewicht sogar bis auf 0,930. Ueber Gesammtproduction und Ausfuhr vergl. S. 107.

Die amerikanischen Erdöle können im naturellen Zustande nicht direct Verwendung finden, sondern müssen zuvor einer Reinigung und Scheidung durch fractionirte Destillation unterworfen werden. Letzteres geschieht in den Petroleumraffinerien, besonders zu Cleveland, Pittsburg, New-York. Der eigentlichen, d. h. chemischen Reinigung des Rohpetroleums geht gewöhnlich eine fractionirte Destillation voraus, bei welcher das Rohöl zunächst in Leichtöl oder Petroleumnaphta (bis 150° C.), in Brennöl, Leuchtöl oder Kerosinöl (bis 270°, meist sogar bis 300° C.) und schwere Oele (über 300° C.) zerlegt wird. Das pennsylvanische Rohöl liefert hierbei 10 bis 20 Proc. Petroleumnaphta, 60 bis 70 Proc. Leuchtöl und 10 bis 20 Proc. schwere Oele. Von diesen Destillaten wird dann der zu Beleuchtungszwecken bestimmte Antheil noch einer successiven Behandlung mit Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser unterworfen. Das so gereinigte Leuchtöl wird, ehe es in den Handel kommt, einer Klärung und darauf folgenden Filtration oder einer zweiten, sorgfältigen Rectification unterworfen, um einestheils die letzten Spuren von Wasser und sonstigen Verunreinigungen zu entfernen, anderentheils, um dasselbe möglichst geruchlos und wasserhell zu machen.

Die Verarbeitung der einzelnen Fractionen des Rohpetroleums geschieht zum Theil in Amerika (vom Leuchtpetroleum aufwärts), zum Theil in Europa (vom Leuchtpetroleum abwärts, die sogenannte Naphta oder Petroleumnaphta).

Die Siedepunktsgrenzen, innerhalb deren die einzelnen Fractionen des Erdöles aufgefangen werden, sind nicht scharf bestimmt, sondern hängen ab von der Verwendung, welche die einzelnen Destillate finden sollen. Die bei der Destillation des Rohpetroleums entweichenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden abgeleitet und als Heizmaterial benutzt. Die flüssigen Destillate pflegen, theils in Amerika (vom Leuchtpetroleum aufwärts), theils in Europa (vom Leuchtpetroleum abwärts), in folgende Fractionen zerlegt zu werden:

1. Cymogen, gasförmig.
2. Rhigolen, zwischen 18 und 37° C. siedend.
3. Canadol, Sherwoodoil, zwischen 37 und 50° siedend.
4. Petroleumäther, zwischen 50 und 60° siedend.
5. Petroleumbenzin, Gasoline, Gasolen, Gasäther, Kerosolen, zwischen 60 und 80° siedend.
6. Ligroine, zwischen 80 und 120° siedend.

7. Putzöl, Terpentinölsurrogat, zwischen 120 und 150° siedend.
8. Leuchtpetroleum, zwischen 150 und 270° (meist jedoch zwischen 150 und 300°) siedend.
9. Schmieröl, Möhrings-Oel, zwischen 270 und 310° siedend.
10. Paraffin, Vaseline, über 310° siedend.

Der Gebrauch der einzelnen Bezeichnungen, namentlich für die niedriger siedenden Antheile des Petroleums, ist häufig ein sehr willkürlicher, so dass nicht selten der eine oder der andere obiger Namen auch für ein niedriger oder höher siedendes Product zur Anwendung kommt *).

Die leicht flüchtigen Producte des amerikanischen Steinöles, Rhigolen, Cymogen, Canadol, Sherwoodoil, finden anstatt Schwefelkohlenstoff Verwendung zum Lösen und Extrahiren von Fetten und fetten Oelen; sie werden ferner benutzt zum Carburiren des Leuchtgases, indem man die Leuchtkraft des letzteren durch Imprägniren mit den Dämpfen leicht flüchtiger Petroleumkohlenwasserstoffe erhöht. Auch zur Herstellung von Leuchtgas selbst, sowie zu mancherlei anderen Zwecken, werden die niedrig siedenden Fractionen des Petroleums verwendet.

Petroleumäther.

Syn.: *Aether petrolei*, Petroläther.

Als Petroleumäther bezeichnete die *Pharmacop. germ. Ed. I.*, abweichend von der technischen Nomenclatur (s. unten), ein Destillationsproduct des amerikanischen Petroleums, welches zwischen 50 und 60° sieden und ein specifisches Gewicht von 0,660 bis 0,670 besitzen sollte.

*) Für technische Zwecke findet die Zerlegung der Petroleumnaphta, welche in Barrels aus Amerika nach Europa gebracht wird, jetzt häufig auch in folgende Fractionen statt:

	Siedepunkt	Specif. Gew.
Petroleumäther Nr. 0 . . .	50 bis 65°	0,620 bis 0,640
Petroleumäther Nr. 1 . . .	65 „ 72°	0,650 „ 0,660
Petroleumäther Nr. 2 . . .	72 „ 80°	0,660 „ 0,680
Petroleumbenzin	80 „ 120°	0 690 „ 0,700
Ligroine	120 „ 130°	0,710 „ 0,730
Putzöl	130 „ 200°	0,730 „ 0,750

Unter Zugrundelegung der vorstehenden Fractionseintheilung liefern 100 Thle. der zuvor mit Schwefelsäure und Natronlauge gereinigten Petroleumnaphta:

1 bis 5 Thle.	Petroleumäther Nr. 0
4 „ 7 „	„ Nr. 1
6 „ 7 „	„ Nr. 2
circa 70 „	Petroleumbenzin
„ 5 „	Ligroine
„ 5 „	Putzöl
„ 5 „	Rückstand und Verlust.

Meist enthielt jedoch dieser Petroleumäther auch noch Producte, die unter 50° siedeten; in Folge dessen besass derselbe gewöhnlich ein specifisches Gewicht, welches unter 0,660 (0,650 bis 0,660) lag. Derartiger Petroleumäther enthält als wesentlichste Bestandtheile die Kohlenwasserstoffe C^5H^{12}: Pentan und C^6H^{14}: Hexan, hat somit Nichts in seiner Zusammensetzung gemein mit der Gruppe von organischen Verbindungen, welche man wissenschaftlich als **Aether** bezeichnet.

Eigenschaften. Der bei 50 bis 60° C. siedende Petroleumäther bildet eine farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende, kaum an Petroleum erinnernde, leicht entzündliche Flüssigkeit, welche mit Wasser nicht mischbar ist. In Alkohol von 90 bis 91° löst sich der Petroleumäther etwa im Verhältnisse von 1 : 2,5 bis 1 : 3; mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und fetten Oelen mischt er sich in jedem Mengenverhältnisse.

Beim Aufbewahren an der Luft nimmt der Petroleumäther, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, leicht Sauerstoff auf, und in Folge dessen erleiden der Siedepunkt und das specifische Gewicht desselben eine Erhöhung. Man bewahre daher den Petroleumäther in wohlverschlossenen Gefässen an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte auf. Die leichte Entzündlichkeit dieser Flüssigkeit erfordert besondere Vorsicht bei der Aufbewahrung grösserer Mengen und bei dem Umgiessen derselben aus einem Gefässe in das andere. Man hantire mit Petroleumäther und ähnlichen Flüssigkeiten daher nur bei Tage und vermeide dabei sorgfältig die Annäherung des Gas-, Kerzen- oder Lampenlichtes!

Der Petroleumäther findet Verwendung als locales Anaestheticum, als äusserliches Arzneimittel, zur Entfettung von Wolle, zur Extraction von Fetten und fetten Oelen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Petroleumäthers ergiebt sich zunächst durch den Siedepunkt, durch das specifische Gewicht: 0,650 bis 0,660 und die leichte und vollständige Flüchtigkeit desselben. Zur Constatirung letzterer Eigenschaft giesse man einige Tropfen des zu prüfenden Petroleumäthers auf die flache Hand oder auf ein Stück weisses Fliesspapier; es trete hierbei schnelle und vollständige Verflüchtigung ein, ohne Hinterlassung jedweden Geruches, ebensowenig mache sich auf dem Papiere ein fettiger Rand bemerkbar.

Beim kurzen Schütteln mit kalter concentrirter Schwefelsäure zeige sich weder eine Erwärmung, noch trete eine Färbung des Petroleumäthers oder der Schwefelsäure auf: fremde Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verunreinigungen. Zur Erkennung von Beimengungen leicht flüchtiger Antheile des Braun- und Steinkohlentheeröles — Braunkohlen-, Steinkohlenbenzin —, welche meist Schwefel oder Substanzen enthalten, die Silberlösung schwärzen oder reduciren, versetze man den Petroleumäther mit einem Viertel seines Volumens alkohoholischer Ammoniaklösung (*Spiritus Dzondii*), einigen Tropfen Silbernitratlösung und tauche das in einem langen Reagensglase befindliche Gemisch einige Minuten lang in kochend heisses Wasser: es mache sich keine Braunfärbung bemerkbar.

Grössere Beimengungen von Braunkohlen- oder Steinkohlenbenzin lassen sich in dem Petroleumäther schon durch den unangenehmen Geruch des Präparates, namentlich bei der freiwilligen Verdunstung desselben (siehe oben), erkennen.

Ueber Prüfung auf Benzol und verwandte Kohlenwasserstoffe siehe unter Petroleumbenzin.

Petroleumbenzin.

Syn.: *Benzinum Petrolei, Benzinum*, Benzin, Fleckwasser, Brönner'sches Fleckwasser.

Das Petroleumbenzin oder Benzin der meisten Pharmacopöen — nicht zu verwechseln mit Benzol: C^6H^6, einem aromatischen, im Steinkohlentheere enthaltenen Kohlenwasserstoffe — ist der zwischen 60 bis 80° siedende Antheil des amerikanischen Petroleums. Als Petroleumbenzin kommen jedoch häufig auch Destillationsproducte des Petroleums im Handel vor, welche sich unter oder über jenem Siedepunktsintervalle verflüchtigen (vergl. Anm. S. 91).

Das zwischen 60 und 80° siedende Petroleumbenzin enthält besonders Hexan: C^6H^{14} und Heptan: C^7H^{16}.

Eigenschaften. Das bei 60 bis 80° siedende Petroleumbenzin stimmt in seinen Eigenschaften mehr oder minder vollständig mit denen des Petroleumäthers überein, mit welchem es sich häufig vermengt im Handel findet. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, leicht entzündliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,66 bis 0,68. In Wasser ist das Petroleumbenzin unlöslich, in Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst es sich im Verhältnisse von 1 : 5 bis 1 : 6. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fette Oele lösen dasselbe leicht und in jedem Verhältnisse auf. Jod wird von dem Petroleumbenzin mit fuchsinrother Farbe gelöst, wogegen es sich in Benzol mit himbeerrother Farbe löst. An der Luft und am Lichte zeigt das Petroleumbenzin die gleiche Oxydationsfähigkeit, wie der Petroleumäther.

Das Petroleumbenzin dient als Fleckwasser zur Entfernung von Fett- und Schmutzflecken — zur chemischen Wäsche —.

Prüfung. Die Prüfung des Petroleumbenzins ist entsprechend der des Petroleumäthers auszuführen.

Von dem Benzol: C^6H^6, unterscheidet sich das Petroleumbenzin durch die Löslichkeit in Alkohol, indem ersteres schon mit einem halben Volum Alkohol eine klare Mischung liefert, das Petroleumbenzin dagegen, wie bereits erwähnt, das fünf- bis sechsfache Volum hierzu erfordert. Ein noch schärferer Unterschied tritt zwischen den beiden, nur in dem Namen, durchaus aber nicht in der Zusammensetzung ähnlichen Producten hervor, in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie meist auch in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Isatin (Zersetzungsproduct des Indigos, siehe dort). Etwa 1 ccm des zu prüfenden Petroleumbenzins trage man in die fünf- bis zehnfache Menge eines Gemisches aus 2 Thln. roher Salpetersäure und 1 Thl. englischer Schwefelsäure ein, erwärme die Flüssigkeit gelinde und verdünne sie schliess-

lich mit der 10- bis 15 fachen Menge Wassers. Bei Anwesenheit von Benzol und seinen Homologen entstehen aus diesen, unter Entwickelung rother Dämpfe, gelbe Nitroverbindungen, welche leicht an dem intensiven, bittermandelölartigen Geruche zu erkennen sind. Reines Petroleumbenzin wird bei obiger Behandlung kaum verändert. Obige Probe gewinnt an Schärfe, wenn dieselbe zum Vergleiche mit einem notorisch reinen Petroleumbenzin ausgeführt und der Geruch beider Proben alsdann verglichen wird.

Da das Benzol des Handels gewöhnlich 0,5 Proc. Thiophen: C^4H^4S, enthält und letzteres mit Isatin und Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung von gebildetem Indophenin liefert, so lässt sich auch hierdurch die Gegenwart des käuflichen Benzols im Petroleumbenzin darthun. Zu diesem Zwecke löse man eine Spur Isatin etwa in der 30 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure, füge etwa 1 ccm des zu prüfenden Petroleumbenzins zu und schüttle damit die kalte Mischung einige Zeit lang. Bei Gegenwart von thiophenhaltigem Handelsbenzol tritt, je nach der Menge desselben, nach kürzerer oder längerer Zeit eine blaugrüne bis blaue Färbung des Isatinschwefelsäuregemisches ein:

$$\underset{\text{Isatin}}{C^8H^5NO^2} + \underset{\text{Thiophen}}{C^4H^4S} = \underset{\text{Indophenin}}{C^{12}H^7NOS} + \underset{\text{Wasser.}}{H^2O}$$

Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Indopheninreaction lassen sich noch 5 Proc. und weniger an Handelsbenzol in dem Petroleumbenzin erkennen, besonders dann, wenn man gleichzeitig einen Parallelversuch mit reinem Petroleumbenzin ausführt.

Ueber den Nachweis von Destillationsproducten der Braunkohle — Braunkohlenbenzin — siehe unter Petroleumäther.

Benzinum Petrolei Pharm. germ. Ed. III. Unter dieser Bezeichnung gelangen an Stelle von Petroleumäther und von Petroleumbenzin des Handels die zwischen 55 und 75° C. siedenden Antheile des Petroleums vom specif. Gew. 0,64 bis 0,67 zur arzneilichen Anwendung. Die Eigenschaften dieses Präparates entsprechen im Wesentlichen denen des Petroleumbenzins (s. oben).

Prüfung. Die Reinheit dieses officinellen Petroleumbenzins ergiebt sich in der unter Petroleumäther und Petroleumbenzin erörterten Weise.

Der zwischen 80 und 120° C. siedende Theil des amerikanischen Petroleums, welcher technisch als Benzin bezeichnet wird (vergl. Anm. S. 91), dient zu den gleichen Zwecken, wie das Benzin der Pharmacopöen. Dasselbe findet ferner ausgedehnte Verwendung in den Färbereien, Handschuhfabriken, Gummiwaarenfabriken etc.

Eine zwischen 120 und 130° siedende Petroleumfraction — technisch Ligroine genannt — findet Verwendung zur Bereitung von Leuchtgas — Petroleumgas —, als Lösungsmittel für organische Verbindungen, sowie zur Speisung der sogenannten Ligroinelampen. Das zwischen 130 und 150° C. aufgefangene, als Putzöl bezeichnete Petroleumdestillationsproduct, dient zum Reinigen von Maschinentheilen, sowie als Surrogat des Terpentinöles, zum Lösen von Asphalt, Kautschuk, Terpentin, zum Verdünnen von Oelfarben, Lacken etc.

Leuchtpetroleum.

Syn.: *Petroleum americanum*, amerikanisches Erd- oder Steinöl, raffinirtes Petroleum, Kerosin, Kerosinöl.

Das raffinirte Petroleum, welches in ausgedehntem Maasse als Leuchtmaterial, seltener zum Vertilgen von Wanzen, Flöhen etc. und in der Veterinärpraxis Verwendung findet, ist eine farblose oder schwach gelbliche, bläulich fluorescirende, leicht bewegliche, eigenthümlich unangenehm riechende, zwischen 150 und 270° C., bezüglich zwischen 150 und 300° C. siedende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht zwischen 0,79 bis 0,81 schwankt.

Der amerikanische Petroleumhandel wird fast vollständig von der *Standard Oil Company* beherrscht. Je nach der Färbung unterscheiden die amerikanischen Petroleumraffinerien zwischen: *Water white*, *Prime white*, *Superfine white*, *Royal daylight* und *Standard white*. Einige Petroleumsorten werden jedoch von den Petroleumraffineuren auch mit besonderen Bezeichnungen belegt, wie z. B. *Sunlight, Spermoil, Astraloil*, Astralin, Kaiseröl etc.

Das Leuchtpetroleum (Kerosin, Kerosinöl) enthält besonders die Kohlenwasserstoffe, C^9H^{20} bis $C^{15}H^{32}$, ferner kleine Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, namentlich Pseudocumol und Mesitylen, etwa 0,2 Proc.

In Wasser ist das Leuchtpetroleum unlöslich, auch Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst nur wenig davon auf. Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fette Oele lösen dasselbe leicht und in jedem Mengenverhältnisse. Von den Harzen und verwandten Stoffen löst das Leuchtpetroleum nur Asphalt, Elemiharz und Terpentin in beträchtlicher Menge; Kautschuk erweicht zunächst, quillt alsdann auf, und löst sich schliesslich in der Wärme vollständig darin.

Durch Einwirkung der Luft bilden sich, besonders aus den höher siedenden Bestandtheilen des Leuchtpetroleums, nicht unbeträchtliche Mengen sauerstoffhaltiger, saurer Verbindungen. In Folge dessen löst Petroleum, welches dem Einflusse der Luft ausgesetzt war, Metalle, wie z. B. Blei, Zink, Zinn, Kupfer, Magnesium und Natrium.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Leuchtpetroleums ergiebt sich zunächst durch die möglichst wasserhelle, kaum gelbliche Farbe, den schwachen, nicht unangenehm empyreumatischen Geruch, sowie durch das specifische Gewicht. Letzteres liegt bei guten Petroleumsorten zwischen 0,795 und 0,805, im Mittel beträgt es 0,800 bei 15° C. Einige amerikanische Erdöle besitzen allerdings ein niedrigeres specifisches Gewicht als 0,795, ohne dabei feuergefährlich zu sein, so z. B. das Korff'sche *Astraloil*: 0,788 und das durch hohen Entflammungspunkt und besondere Reinheit ausgezeichnete Kaiseröl: 0,780 bis 0,790. Die russischen Kerosine (siehe dort) haben durchschnittlich ein specif. Gew. von 0,820 bei 15° C.

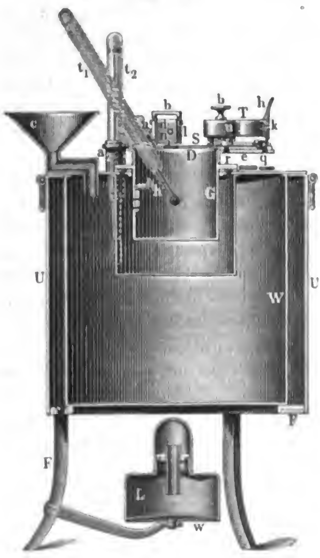
Das Petroleum reagire neutral (Schütteln mit verdünnter Lackmuslösung). Mit 2 Proc. Natronlauge von 1,2 specif. Gew. zur Emulsion geschüttelt, er-

scheine letztere im auffallenden Lichte rein weiss und durchaus nicht gelblich. Nach dem Absetzen der Natronlauge erleide dieselbe durch Zusatz von Salzsäure keine Trübung: organische Säuren, ungenügende Reinigung mit Schwefelsäure —.

Mit verdünnter Natriumcarbonatlösung geschüttelt, gebe das Petroleum an letztere keine Schwefelsäure ab; nach dem Ansäuern mit Salzsäure bewirke daher Chlorbaryum, auch beim längeren Stehen, keine Trübung.

Ammoniakalische Silberlösung (siehe unter Petroleumäther) verhalte sich beim Erwärmen mit Petroleum indifferent. Die Anwesenheit von schwefelhaltigen Oelen oder von Destillationsproducten aus Torf, Braunkohle oder bituminösem Schiefer: Photogen, Solaröl etc., würde eine Schwärzung der Silberlösung bewirken. Das Vorhandensein letzterer Producte würde sich auch beim Vermischen des zu prüfenden Petroleums mit einem gleichen Volum concentrirter, reiner Schwefelsäure (1,840 specif. Gew.) bemerkbar machen, indem bei gutem Leuchtpetroleum nur eine Erwärmung um wenige Grade, anderenfalls aber eine Temperaturerhöhung des Gemisches um 20, 30 und mehr Grade, je nach der Menge jener Producte, stattfindet. Die Schwefelsäure, nicht dagegen das Petroleum, nimmt gewöhnlich bei dieser Probe eine röthliche oder bräunliche Farbe an. Beim Schütteln mit Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,53 (je 10 ccm) werde die Säure und das Oel nicht gefärbt.

Fig. 16.



Von besonderer Wichtigkeit für die officielle Werthschätzung des Petroleums ist die Ermittelung des Entflammungspunktes, sowie die des Siedepunktes durch eine Destillationsprobe.

Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist seit 1882 zur Bestimmung des Entflammungspunktes des Leuchtpetroleums (*Flashing point*), d. h. desjenigen Temperaturgrades, bei welchem das Petroleum an die über ihm befindliche Luft so viel Dämpfe abgiebt, dass ein entflammbares Gemisch entsteht, für Amerika, England und das Deutsche Reich der von Abel construirte Apparat (Fig. 16) acceptirt worden. Die Einrichtung und der Gebrauch dieses Prüfungsapparates sind folgende: In den kupfernen, auf einem eisernen Dreifusse sitzenden, cylindrischen Mantel *UU* ist ein Wasserbad *W* so eingesetzt, dass es oben denselben abschliesst, indem beide Cylinder *UU* und *W* oben an eine runde, über dieselben beiderseits hervorragende Kupferplatte angelöthet sind. In der Mitte dieser Kupferplatte befindet sich eine kreisförmige, mit einem Ebenholzringe eingefasste Oeffnung, in welche der messingene Petroleumbehälter *G* in einen lufterfüllten Hohlraum eingesenkt wird. c dient zum Füllen des Wasserbades *W*; t_2 zum Messen der darin obwaltenden Tem-

peratur. Der Oelbehälter *G* trägt im Innern eine Einfüllmarke *h*; oben ist derselbe durch einen dicht schliessenden Deckel abgeschlossen, durch den das Thermometer t_1 in das Innere hinabreicht, und auf dem sich die in Zapfen hängende, sich nach abwärts bewegende kleine Lampe *l* befindet. In dem Deckel des Oelbehälters *G* finden sich ferner drei rechteckige Oeffnungen o_2, o_3, o_4 (Fig. 17), welche durch einen mit entsprechenden Ausschnitten versehenen Schieber *S* geschlossen und geöffnet werden können. Die Lampe *l* ist an zwei Stützen so aufgehängt, dass sie sich um ihre horizontale Axe dreht und beim Oeffnen des Schiebers *S* selbstthätig durch die gleiche Bewegung in eine solche Stellung gebracht wird, dass die Schnauze gerade bis auf die mittlere frei werdende Oeffnung des Deckels hinabreicht (Fig. 17). Beim Schliessen des Schiebers *S* kehrt die Lampe in die ursprüngliche Stellung zurück.

Behufs Ausführung der Prüfung fülle man das Wasserbad *W* durch den Trichter *c* so weit mit Wasser, dass letzteres aus einer oben angebrachten Ausmündung wieder ausfliesst, erwärme es durch die Spirituslampe *L* auf etwa 54° C. und senke alsdann den mit dem zu prüfenden Petroleum bis zur Marke *h* gefüllten Behälter *G*, nachdem er mit dem Deckel verschlossen ist, ein. Das Flämmchen der Ligroine- oder Petroleumlampe *l* sei nicht ganz 4 mm lang (so gross wie die weisse Perle *P* in Fig. 17). Sobald das Thermometer t_1 19° C. zeigt, beginnt man mit der Prüfung, indem man von 0,5 zu 0,5° den Schieber *S* öffnet und schliesst und hierdurch die Flamme der Lampe *l* mit den Dämpfen des in *G* befindlichen Petroleums in Berührung bringt. Das Oeffnen und Schliessen geschieht derartig, dass der Schieber *S* durch einen sich selbst regulirenden und das Einsenken der Lampe *l* bewirkenden Federmechanismus *T* bewegt wird. Letzterer wird durch Drehen des Knopfes *b* aufgezogen und durch Drücken an dem Hebel *h* in Bewegung gesetzt. Hierdurch werden die Löcher o_2, o_3, o_4 des Deckels (Fig. 17) geöffnet und gleichzeitig das Flämmchen der Lampe *l* in die mittlere Oeffnung ein wenig eingesenkt. Nach zwei Secunden schliessen sich die Löcher o_2, o_3, o_4 selbstthätig wieder und kehrt die Lampe hierdurch in ihre ursprüngliche Stellung zurück. Diese Operation ist mit dem Steigen des Thermometers t_1 um jeden halben Grad zu wiederholen.

Fig. 17.



Die Temperatur, bei der man während einer solchen Operation eine Entflammung der in dem oberen Theile von *G* befindlichen Dämpfe beobachtet, gilt als Entflammungspunkt. Hierbei verlöscht die Flamme der Lampe *l*, während gleichzeitig eine blaue Flamme in das Innere des Petroleumbehälters *G* hineinschlägt. Dieser Versuch ist alsdann mit einer neuen Quantität Petroleum zu wiederholen. Ergiebt sich hierbei in dem beobachteten Entflammungspunkte gegen den ersten Versuch eine Differenz von 1° oder mehr, so ist noch ein dritter Versuch anzustellen und alsdann das Mittel dieser drei Versuche als Entflammungspunkt anzusehen. Da der Entflammungspunkt von der Höhe des jeweiligen Barometerstandes beeinflusst wird, so ist die beobachtete Entflammungstemperatur bei genauen Bestimmungen noch auf den Normal-Barometerstand von 760 mm zu reduciren. Letzteres geschieht an der Hand einer Tabelle, die den Abel'schen Petroleumprüfern beigegeben ist.

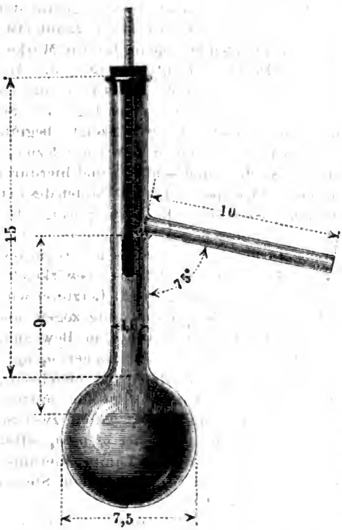
Bei Prüfung sehr flüchtiger Oele ist der Luftraum, in den der Petroleumbehälter *G* eingesenkt wird, mit kaltem Wasser zu füllen, bei sehr schweren Oelen dagegen mit Wasser von etwa 50° C.

Nach den gegenwärtigen Vereinbarungen gilt ein Petroleum für feuergefährlich, sobald sein Entflammungspunkt in dem Abel'schen Apparate unter 21° C. liegt.

Der Entzündungspunkt (***Burning point***), d. h. derjenige Temperaturgrad, bei welchem durch Annäherung einer kleinen Flamme das Petroleum selbst sich entzündet und weiterbrennt, pflegt gegenwärtig nur noch sehr selten ermittelt zu werden.

Für viele Zwecke ist auch noch folgende empirische Prüfungsmethode des Petroleums auf seine Entzündungstemperatur genügend. Man giesse bei Wohnzimmertemperatur (17 bis 18° C.) in ein flaches Gefäss (eine Untertasse) eine 1 cm hohe Schicht des zu prüfenden Petroleums und lasse in dasselbe ein brennendes Zündhölzchen hineinfallen. Bei gutem Petroleum sinkt letzteres verlöschend darin unter, ohne das Petroleum zu entzünden.

Fig. 18.



Für die Ermittelung der Feuergefährlichkeit und für die Beurtheilung der Leuchtkraft des Petroleums ist jedoch die Ermittelung des Entflammungspunktes allein nicht ausreichend, vielmehr ist hierzu noch die Bestimmung des Siedepunktes von grösster Wichtigkeit. Zur Erzielung richtiger, besonders unter einander übereinstimmender Resultate ist es jedoch erforderlich, diese Destillation unter bestimmten Bedingungen auszuführen. Nach C. Engler werden 100 g des zu prüfenden Petroleums in einem tarirten Siedekolben von den beistehenden Dimensionen (Fig. 18), welcher mit einem 45 cm langen Kühlrohre in Verbindung steht, derartig der Destillation unterworfen, dass in der Minute 2 bis 2,5 ccm übergehen. Ist die Temperatur auf 150° C. gestiegen, so entfernt man die Flamme unter dem Siedekolben so lange, bis das Thermometer um mindestens 20° C. gesunken ist. Hierauf erhitzt man von Neuem zum Sieden, bis das Thermometer wieder 150° C. zeigt, lässt abermals um 20° abkühlen und setzt dieses Abkühlenlassen und Wiedererhitzen so lange fort, als bei 150° C. noch messbare Mengen von Oel übergehen. In gleicher Weise wird bei dem zweiten Fractionspunkte: 270° C., bezüglich 300° C., verfahren und werden hierauf die Einzelfractionen und der Destillationsrückstand gewogen. Auf diese Weise wird das Petroleum in drei Theile getheilt:

1. Leichtes Oel — Siedepunkt unter 150° C.

2. Leuchtöl (Kerosin). — Siedepunkt 150 bis 270° C., bez. 150 bis 300° C.
3. Schweres Oel — Siedepunkt über 270° C., bez. über 300° C.

Bei gutem Petroleum beträgt der Gehalt an Leichtöl höchstens 5 Proc., an schwerem Oel über 270° C. höchstens 15 Proc., über 300° höchstens 10 Proc. Ein grösserer Gehalt an Leichtölen erhöht die Feuergefährlichkeit, ein grösserer Gehalt an schweren Oelen verschlechtert das Brennen, da das Petroleum mit steigendem Siedepunkte und steigendem specifischen Gewichte immer schwerer von den Lampendochten aufgesogen wird und ferner die hochsiedenden Erdöle beim Brennen einen koksartigen Ring am Dochte abscheiden. Ein hoher Gehalt an schweren Oelen bedingt auch ein leichtes Erstarren des Petroleums im Winter.

Paraffin.

Als Paraffin, abgeleitet von *parum affinis* (s. S. 79), bezeichnet man ein über 300° C. siedendes Gemenge von festen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, denen meist Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe oder wahrscheinlicher hydrirte aromatische Kohlenwasserstoffe (s. S. 133) in grösserer oder kleinerer Menge beigemengt sind.

Geschichtliches. Das Vorkommen des Paraffins im Erdöle von Tegernsee ist bereits im Jahre 1820 von Buchner beobachtet worden. Der Name Paraffin ist jedoch erst im Jahre 1830 von Karl von Reichenbach für ein Product gebraucht worden, welches dieser Forscher in dem Buchenholztheere auffand. Die fabrikmässige Darstellung des Paraffins (1847), welche in der zweiten Hälfte der funfziger Jahre besonders in der Provinz Sachsen einen grossen Aufschwung nahm, ist das Verdienst des englischen Chemikers Young.

Vorkommen. Das Paraffin findet sich gelöst in grösserer oder kleinerer Menge in dem Erdöle. In fester Form kommt dasselbe unter dem Namen Erdwachs oder Ozokerit in verschiedenen Gegenden vor, z. B. in Galizien, besonders bei Boryslaw am Nordabhange der Karpathen, in Siebenbürgen, in der Moldau, auf der Ostküste des Kaspischen Meeres, namentlich auf der Halbinsel Tscheleken (*Nefte-gil* genannt). Sehr grosse Mengen von Paraffin werden auch aus den Producten der trocknen Destillation gewisser Braunkohlensorten, des Torfes und des bituminösen Schiefers gewonnen. Geringe Mengen von Paraffin kommen auch im Holz- und Steinkohlentheer, sowie im animalischen Theer (im Thieröl) vor.

Die Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Paraffine ist je nach dem Materiale, aus welchem dasselbe bereitet wird, und je nach der Art der Gewinnung desselben eine verschiedene. Das aus dem amerikanischen Petroleum gewonnene Paraffin scheint nur Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe zu enthalten: vermuthlich $C^{20}H^{42}$ bis $C^{27}H^{56}$, wogegen das aus dem indischen Steinöle, dem Steinöl von Rangoon, dargestellte Paraffin, ebenso das aus Ozokerit und aus den Destillationsproducten der Braunkohle, des Torfes etc. bereitete, neben jenen Kohlenwasserstoffen noch solche der Aethylenreihe oder wahrscheinlicher hydrirte aromatische Kohlenwasserstoffe (s. S. 133) enthält.

Bei der Analyse von Paraffinen verschiedenen Ursprungs wurde folgende procentische Zusammensetzung ermittelt:

	Aus sächsischer Braunkohle	Aus Erdöl (Rangoon-Oel)	Aus Ozokerit	Aus Boghead-kohle	Aus Torf	Aus bituminösem Schiefer
C	85,02	85,15	85,26	85,10	85,09	85,63
H	14,98	15,29	14,74	15,20	15,10	14,24

Darstellung des Paraffins.

a) Paraffin aus Erdöl. Das aus den hochsiedenden Antheilen des Erdöles durch Abkühlen und Auskrystallisirenlassen gewonnene Hartparaffin führt im Handel den Namen Belmontin. Die Reinigung desselben wird in einer ähnlichen Weise bewirkt, wie die des Braunkohlenparaffins (s. dort). Das aus Erdöl gewonnene Weichparaffin führt den Namen Vaseline oder Cosmoline (s. dort).

b) Paraffin aus Braunkohlentheer. Der durch trockene Destillation der Braunkohle — Schweelkohle — in liegenden Retorten oder in stehenden, im Innern mit einem System übereinandergreifender, glockenförmiger Eiseneinsätze versehenen, conischen Cylindern von 5 m Höhe und 1,5 bis 2 m Weite gewonnene Theer — Braunkohlentheer — wird zur Paraffingewinnung zunächst, nach Zusatz von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc. Aetzkalk, einer nochmaligen Destillation unterworfen und hierbei das Destillat nach dem Siedepunkte in zwei Theile, einen paraffinarmen — Rohöl — und einen paraffinreichen — Rohparaffinmasse — zerlegt. Um die so erhaltene Rohparaffinmasse von Carbolsäure, Harz etc. zu befreien, behandelt man dieselbe wiederholt mit 3 bis 5 Proc. Schwefelsäure, hierauf mit Natronlauge und destillirt schliesslich die auf diese Weise gereinigte Masse von Neuem. Aus letzterem Destillate scheidet sich alsdann das Paraffin, bei längerem Stehen an einem kühlen Orte, in schuppigen Krystallen aus, die nach dem Abpressen in Filterpressen, durch Zusammenschmelzen mit 10 bis 15 Proc. der flüchtigsten Producte des Braunkohlentheers — Braunkohlenbenzin — und abermaliges Pressen der wieder erkalteten Masse, weiter gereinigt werden.

Die Theerausbeute aus den Braunkohlen ist je nach der Beschaffenheit derselben eine sehr verschiedene. Einen für die Paraffindarstellung geeigneten Theer liefert nur die besonders in der Provinz Sachsen vorkommende Schweelkohle (Pyropissit), eine im trockenen Zustande grauweiss gefärbte, leichte Kohle mit mattem, erdigem Bruche. Eine Tonne (lufttrocken = 50 bis 90 kg) derartiger Kohle liefert 15 bis 18 kg Theer. 100 Thle. Theer liefern 5 bis 8 Thle. leichte Oele, 28 bis 35 Thle. Solaröl und Photogen, 15 bis 17 Thle. Paraffin und 10 bis 15 Thle. schwere Oele.

Als Nebenproducte werden bei der Paraffingewinnung aus Braunkohlentheer reichliche Mengen flüssiger Producte — Mineralöle — erhalten, welche zum Theil als Schmiermittel: Paraffinöl vom specifischen Gewichte 0,870 bis 0,900, zum Theil zur Oelgasfabrikation: vom specifischen Gewichte 0,840 bis 0,870, sowie zum Theil zu Beleuchtungszwecken Verwendung finden: Solaröl vom specifischen Gewichte 0,825 bis 0,835; Photogen oder deutsches Petroleum vom specifischen Gewichte 0,810 bis 0,825. Das Braunkohlenbenzin vom specifischen Gewichte 0,770 bis 0,810 dient meist zur Reinigung des Paraffins (s. oben). Letztere Producte sind dem Erdöle nahe verwandt, da sie im Wesentlichen ebenfalls aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Diese Mineralöle besitzen jedoch einen unangenehmeren Geruch, als dies bei

dem Erdöle der Fall ist; sie enthalten ferner meist auch schwefel- und sauerstoffhaltige Producte, welche schwärzend auf ammoniakalische Silberlösung einwirken (s. S. 92). In der Zusammensetzung scheinen die Braunkohlentheerkohlenwasserstoffe in der Mitte zu stehen zwischen den Kohlenwasserstoffen des Erdöls und denen des Steinkohlentheers.

Die Darstellung von Paraffin aus den Producten der trockenen Destillation des Torfes, der Steinkohle und der bituminösen Schiefer geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die aus dem Braunkohlentheer.

c) Paraffin aus Ozokerit. Das als Ozokerit, Erdwachs, Nefte-Gil oder Naft-Gil, besonders in Galizien im miocänen Salzthon (der jüngeren Tertiärformation) natürlich vorkommende, bergmännisch, häufig in sehr primitiver Weise gewonnene Paraffin besitzt je nach seinem Vorkommen verschiedene Härte, Farbe und Beschaffenheit. Dasselbe tritt auf in blätterigen, faserigen oder dichten Massen, deren Farbe zwischen einem reinen Wachsgelb und einem dunklen grünlichen Braun variirt. Der Schmelzpunkt des Ozokerits schwankt zwischen 50 und 70° C.*).

Die Reinigung des Ozokerits geschieht nur zum geringen Theil durch Destillation im luftverdünnten Raume oder mit überhitztem Wasserdampfe — Ozokeritparaffin —. Die überwiegende Hauptmenge des Ozokerits, namentlich der härteren Sorten, wird in Galizien, zum Theil auch in Deutschland, durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, bezüglich mit concentrirter Schwefelsäure bei 160° C. und Entfärben der wieder entsäuerten Masse durch Thierkohle oder durch die kohligen Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation gereinigt.

Nach E. von Boyen wird der Ozokerit zu diesem Zwecke in schmiedeeisernen Kesseln auf 100° erhitzt und alsdann unter Umrühren mit 18 Proc. Schwefelsäure von 66° Baumé versetzt. Unter stetem Umrühren wird alsdann die Mischung auf 160 bis 165° C. erhitzt und auf dieser Temperatur so lange erhalten, bis nach dem Aufhören der Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid, sich die Verunreinigungen als eine leicht trennbare, hartkörnige, sandige Masse — Säureasphalt — abgeschieden haben, auf der der Ozokerit als eine grünliche, klare Flüssigkeit schwimmt. Ist diese Trennung erzielt, so wird die Temperatur unter langsamem Umrühren allmälig auf 175 bis 180° C. gesteigert, um die letzten Reste der schwefligen Säure zu entfernen. Der auf diese Weise gereinigte, von dem Säureasphalt getrennte Ozokerit wird hierauf bei 100° C. mit 5 bis 6 Proc. Entsäuerungspulver (verkohlten thierischen Abfallstoffen) und nach vollendeter Entsäuerung mit 1 bis 2 Proc. Entfärbungspulver (den kohligen Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation) versetzt, um schliesslich durch Faltenfilter bei 100° C. filtrirt zu werden.

Das auf obige Weise gewonnene „gelbe Ceresin“ wird durch abermalige Behandlung mit Schwefelsäure von etwa 81 Proc. SO^3-Gehalt und darauf folgendes Entsäuern und erneutes Entfärben in „weisses Ceresin“ verwandelt.

Der auf diese Art gereinigte Ozokerit kommt unter dem Namen Ceresin in den Handel, weil derselbe in seinen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Bienenwachse besitzt. Bisweilen befreit man auch den durch Ausschmelzen von erdigen Beimengungen getrennten Ozokerit, vor der Behandlung mit Schwefelsäure, erst durch überhitzte Wasserdämpfe von den leicht siedenden Antheilen.

---

*) Ueber sonstige Vorkommnisse s. S. 99.

Das durch directe Destillation aus dem Ozokerit gewonnene Paraffin hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als das ohne Destillation gewonnene sogenannte Ceresin, da ein Theil der hochschmelzenden Kohlenwasserstoffe bei der Destillation eine Zersetzung, bezüglich eine Spaltung in kohlenstoffärmere, niedriger schmelzende Producte erleidet. Die bei der Ozokeritdestillation resultirenden flüssigen Producte werden als Ozokeritnaphta, bezüglich Ozokeritöl bezeichnet.

Eigenschaften des Paraffins. Das Paraffin bildet im gereinigten Zustande eine geruch- und geschmacklose, durchscheinende, glänzende Masse von bläulichweisser Farbe und hellem Klange, welche sich nur wenig fettig anfühlt. Die Härte des Paraffins ist grösser, als die des Talgs, geringer aber, als die des Wachses. Der Schmelzpunkt des Paraffins schwankt je nach seiner Herkunft zwischen 40 und 85° C. Das im Handel befindliche, aus Braunkohlentheer gewonnene Prima- oder Hartparaffin schmilzt gewöhnlich zwischen 54 und 60°, das aus Erdöl bereitete Paraffin — Belmontin — meist zwischen 42 und 45° C., indessen sind auch Erdölparaffine im Handel, welche erst bei 50 bis 56° C., ja sogar bisweilen erst bei 61° C. schmelzen, wie z. B. das aus Rangoon-Erdöl bereitete. Der Ozokerit liefert ein gewöhnlich undurchsichtiges Paraffin vom Schmelzpunkte 70 bis 85° C. Je nach dem Schmelzpunkte variirt das specifische Gewicht des Paraffins zwischen 0,875 und 0,925.

In Wasser ist das Paraffin unlöslich, auch Alkohol löst nur wenig davon auf (100 Thle. kochender Weingeist lösen 3 Thle. Paraffin). In Aether (1 : 50)*), Schwefelkohlenstoff (1 : 7,6), Chloroform (1 : 41), fetten Oelen und in leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen, wie Petroleumäther, Benzin (1 : 8,5) etc., löst sich das Paraffin bei 20° C. leichter auf. Aus gesättigten Lösungen scheidet sich das Paraffin in glänzenden, blätterigen, rhombischen Krystallen aus. Mit Wachs, Wallrath, Fett und Harzen mischt sich das Paraffin im geschmolzenen Zustande in jedem Mengenverhältnisse.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Paraffin von concentrirten Säuren und Alkalien nicht verändert, erst bei stärkerem und anhaltendem Erhitzen wird es von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen. Letztere führt es in Säuren der Fettkörpergruppe über, z. B. Essigsäure, Bernsteinsäure, Cerotinsäure, Paraffinsäure: $C^{24}H^{48}O^2$. Chlor und Brom wirken nur auf geschmolzenes Paraffin ein, unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff und Bildung von Halogenabkömmlingen. Beim Erhitzen mit Schwefel entwickelt das Paraffin Schwefelwasserstoff.

Das Paraffin siedet über 300° und destillirt meist unzersetzt über. An der Luft längere Zeit erhitzt, färbt es sich unter Aufnahme von Sauerstoff braun bis schwarz.

Anwendung des Paraffins. Die härteren Paraffinsorten finden hauptsächlich Verwendung zur Fabrikation von Kerzen — Paraffin-

---

*) Obige Zahlen beziehen sich auf Ozokeritparaffin vom Schmelzp. 64 bis 65° C. (Pawlewski).

kerzen —. In geringerer Menge dient dasselbe, besonders in Gestalt des aus Ozokerit gewonnenen Ceresins (s. unten), zu arzneilichen Zwecken, sowie als Ersatz des gelben und des weissen Wachses. Die weicheren Paraffinsorten finden Verwendung als Zusätze zu Wachs und Stearin, zum Imprägniren von Papier, Holz, Gyps, Leder und Geweben, zur Aufnahme gewisser Parfüms — Enfleurage von Reseda, Veilchen, Jasmin etc. —, als Schmiermittel für Maschinen etc.

In den Laboratorien wendet man das Paraffin an als Bad, zur Erzeugung constanter hoher Temperaturen — Paraffinbäder —, sowie zum luftdichten Verschluss von Flaschen und Apparaten, zum Ueberziehen von Korkstopfen etc.

Als Mineraltalg findet ein Gemenge von Ozokeritparaffin und Solaröl als Schmiermittel für Maschinen Verwendung. Zum gleichen Zwecke dienen die Producte, welche als Paraffinöl, Vulcanöl, Mineralspermoil, Phoenix-oil, Globe-oil, Schmieröl, Lubricating-oil, Belmontinöl etc. im Handel vorkommen und sämmtlich aus paraffinhaltigem Solaröl oder aus hochsiedendem Petroleum bestehen.

Paraffinum solidum.

(Ceresin.)

Als *Paraffinum solidum* lässt die *Pharmac. germ. Ed. III.* gebleichten Ozokerit oder sogenanntes weisses Ceresin (vergl. S. 101) anwenden. Dasselbe soll eine weisse, geruchlose, mikrokrystallinische Masse bilden, welche zwischen 74 und 80° C. schmilzt. Das specifische Gewicht derartigen Ceresins beträgt 0,918. In seinen Eigenschaften entspricht dasselbe dem Hartparaffin (s. oben).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Ceresins ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und den Schmelzpunkt: 74 bis 80° C. Zur Bestimmung des letzteren schmelze man eine kleine Menge Ceresin auf einem Uhrglase, sauge davon etwas (etwa 0,8 bis 1 cm hoch) in ein unten offenes, capillar ausgezogenes Röhrchen, lasse dasselbe 24 Stunden zur vollständigen Erstarrung liegen und befestige es dann derartig an einem Thermometer, dass die Ceresinmasse möglichst eng an der Thermometerkugel anliegt. Hierauf senke man das Thermometer in ein Becherglas mit Wasser ein (siehe I. anorgan. Theil, S. 24) und erhitze letzteres sodann unter häufigem Umrühren derartig, dass das Thermometer langsam steigt. Der Schmelzpunkt markirt sich dadurch, dass die Ceresinmasse durchsichtig und alsdann von dem umgebenden Wasser emporgeschnellt wird. In diesem Moment ist die Temperatur am Thermometer abzulesen und als Schmelzpunkt zu notiren.

Mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem zuvor mit warmer concentrirter Schwefelsäure ausgespülten Reagensglase im Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt, färbe sich das Ceresin, auch nach längerer Zeit, nicht, ebensowenig nehme die Schwefelsäure eine Gelb- oder Braunfärbung an: sauerstoffhaltige harzartige Beimengungen. Die *Pharmac. germ. Ed. III.* begnügt sich mit 10 Minuten langem Erhitzen.

Beim Auskochen mit Wasser nehme letzteres keine saure Reaction an.

Paraffinum liquidum.

Paraffinöl, Ozokeritöl.

Als *Paraffinum liquidum* sollen nach der *Pharmac. germ. Ed. III.* die über 360° siedenden, flüssigen Antheile der Kohlenwasserstoffe des Erdöls Verwendung finden. Es eignen sich zur Gewinnung dieses Präparates besonders die hochsiedenden Producte des im Wesentlichen aus Naphtenen bestehenden russischen Petroleums (vergl. S. 107). Zur Reinigung von sauerstoffhaltigen Beimengungen werden diese Oele zunächst wiederholt mit rauchender Schwefelsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur behandelt, dann durch successives Waschen mit Natronlauge und Wasser entsäuert und endlich durch Filtration über Thierkohle oder über die kohligen Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation vollständig entfärbt.

Eigenschaften. Das *Paraffinum liquidum* bildet ein farb- und geruchloses, dickflüssiges, nicht fluorescirendes, neutral reagirendes Liquidum vom specifischen Gewichte 0,880 und höher.

Der Siedepunkt der Handelswaare liegt gegen 300° C. Die *Pharm. germ. Ed. III.* verlangt allerdings einen Siedepunkt über 360° C. Ist das *Paraffinum liquidum* aus russischem Petroleum dargestellt, so setzt es sich im Wesentlichen aus hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphtenen (s. S. 133), zusammen. In Wasser ist dasselbe unlöslich, auch von Alkohol wird es nur wenig gelöst.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des *Paraffinum liquidum* ergiebt sich zunächst durch die vollständige Farb- und Geruchlosigkeit, die Flüchtigkeit, die optische Inactivität, das specifische Gewicht und den Siedepunkt.

Gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Wasser verhalte es sich wie das *Paraffinum solidum*. Zur quantitativen Bestimmung des etwa vorhandenen Säuregehaltes löse man 4 bis 5 g des Paraffinöls in der fünf- bis sechsfachen Menge Aether, verdünne diese Lösung mit absolutem Alkohol und titrire die klare Mischung, nach Zusatz von etwas Phenolphthaleïnlösung, mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge bis zur bleibenden blassrosa Färbung. Der Säuregehalt werde nach Milligramm KOH, welche 100 g *Paraffinum liquidum* neutralisiren, bemessen.

Vaseline (Cosmoline).

Unter dem Namen Vaseline kommt seit 1875 ein Weichparaffin von salbenartiger Beschaffenheit im Handel vor, welches ebenfalls aus Erdöl, und zwar zuerst aus amerikanischem Erdöle von der *Chesebrough Company* in New-York, gewonnen wird. Zur Darstellung dieses Präparates wurden anfänglich die halbflüssigen Rückstände der Petroleumdestillation in eisernen Kesseln an der Luft so lange erhitzt, bis dieselben vollkommen geruchlos geworden sind, und alsdann mittelst Thierkohle bei etwa 50° entfärbt. Gegenwärtig geschieht die Reinigung dieser Petroleumdestillationsrückstände meist in einer ähnlichen Weise, wie die des Ozokerits (s. S. 101).

Die Darstellung der Vaseline ist nicht auf die aus pennsylvanischen Erdölrückständen beschränkt, sondern dieselbe wird auch aus den Destillationsrückständen des elsässischen, galizischen und russischen Petroleums gewonnen.

Die Vaseline bildet eine geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, salbenartige, weissliche oder weisslichgelbe, nicht ranzig werdende Masse von der Consistenz des Schweinefettes, als dessen Ersatz sie häufig bei Herstellung von Salben etc. Verwendung findet. Die amerikanische Vaseline schmilzt zwischen 33 und 35°, die sogenannte deutsche Vaseline, welche von der Firma Hellfrisch in Offenbach unter dem Namen Virginia-Vaseline fabricirt wird, bei 41 bis 42° C. Letzteres Präparat ist merklich consistenter, als das amerikanische. Die österreichische Vaseline, von J. Hell u. Comp. in Troppau aus galizischem Erdöl dargestellt, schmilzt bei 45° C. Das specifische Gewicht der Vaseline ist je nach der Abstammung und der Bereitungsweise ein sehr verschiedenes, für amerikanische Vaseline: 0,860 bis 0,875, für deutsche Vaseline: 0,855 bis 0,860, für österreichische Vaseline: 0,880. Die aus Erdöldestillationsrückständen dargestellten Vaselinen, „die natürlichen Vaselinen“, sind eine wechselnde Mischung von Kohlenwasserstoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil fest, und zwar anscheinend amorph, zum Theil flüssig sind, trotzdem aber nahezu gleiche procentische Zusammensetzung und annähernd gleichen Siedepunkt besitzen. Gegen Lösungsmittel und gegen Agentien verhält sich die Vaseline ähnlich dem Paraffin (s. oben).

Erhitzt man die Vaseline längere Zeit (15 Stunden) auf 110°, so absorbirt sie Sauerstoff und nimmt in Folge dessen sauren Geruch und saure Reaction an.

Die *Pharmac. germ. Ed. III.* lässt an Stelle der natürlichen Vaseline ein künstliches, durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Ozokerit-Paraffin (*Paraffinum solidum*) und 4 Thln. Paraffinöl (*Paraffinum liquidum*) bereitetes Gemisch anwenden: *Unguentum Paraffini*, künstliche Vaseline. — Das letztere Präparat bildet eine weisse, durchscheinende, salbenartige, zwischen 40 und 50° schmelzende Masse, welche in den chemischen und physikalischen Eigenschaften im Allgemeinen der natürlichen Vaseline entspricht. Da jedoch bei der künstlichen Vaseline die Eigenschaften der beiden Componenten wesentlich mehr von einander abweichen, als dies bei dem naturellen Producte der Fall ist, so besitzt das *Unguentum Paraffini* eine geringere Homogenität, als die naturelle Vaseline, und lässt sich dasselbe daher auch leicht wieder durch Destillation in einen flüssigen und einen festen Antheil trennen. Dieser Unterschied in der Homogenität tritt besonders beim Schmelzen und Wiedererstarren der beiden Präparate hervor. Während die natürliche Vaseline beim Erwärmen ganz allmälig vom durchsichtigen, salbenartigen Zustande in einen ganz dickflüssigen und hierauf erst allmälig in einen dünnflüssigen Zustand übergeht, erfolgt bei dem *Unguentum Paraffini* ein ziemlich plötzlicher Uebergang von der breiartigen Form zur dünnen Flüssigkeit. Beim Erkalten geht die geschmolzene natürliche Vaseline allmälig wieder in eine durchsichtige salbenartige Masse, ohne dass dabei feste oder gar krystallinische Abscheidungen auftreten, über, wogegen sich bei der künstlichen Vaseline leicht feste, krystallinische Ausscheidungen zeigen, die durch Betrachtung unter dem Mikroskop, schon bei mässiger Vergrösserung, leicht zu erkennen sind. Während ferner die natürliche Vaseline bei 80° C. noch mehr, als die zweifache, bei 50° C. mehr, als die dreifache, bei 45° nur die fünffache Dickflüssigkeit des Wassers besitzt, ist die künstliche Vaseline bei 100° C. fast so dünn wie Wasser, jedoch schon bei 65° so dickflüssig, dass sie durch die Ausflussspitze eines Viscosimeters (s. S. 111) nicht mehr durchfliesst (C. Engler).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der Vaseline ergiebt sich durch die Farbe, die Homogenität, die neutrale Reaction, den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Schwefelsäure (s. *Paraffinum liquidum* und *solidum*).

II. Officinelles Steinöl.

Syn.: *Oleum petrae*, *Oleum petrae italicum*, *Oleum petrae officinale*, *Petroleum crudum*, Bergöl, Bergnaphta, italienisches Steinöl.

Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Erdöl kam früher besonders aus Italien (Amiano unweit Parma), gegenwärtig, wo die italienischen Quellen kaum noch nennenswerthe Mengen von Erdöl liefern, kommt dasselbe meist aus Galizien, Siebenbürgen und Rumänien in den Handel. Dasselbe findet meist im naturellen, d. h. unrectificirten Zustande Verwendung.

Eigenschaften. Das nach der *Pharmac. germ. Ed. I.* officinelle Steinöl bildet eine klare, gelbliche oder röthliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Erdharzgeruche und schön blauer Fluorescenz. Das specif. Gewicht desselben schwankt zwischen 0,75 und 0,85. Das officinelle Steinöl ist gewöhnlich ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, aromatischen Kohlenwasserstoffen und hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen (vergl. galizisches Erdöl), denen kleinere oder grössere Mengen sauerstoffhaltiger, harzartiger Producte, sogenannter Erdharze, beigemengt sind. Letztere Bestandtheile bedingen die schwach saure Reaction dieser Erdölsorten und die eigenthümliche Fluorescenz derselben. Die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Kohlenwasserstoffe fehlen in dem officinellen Erdöle, wenigstens beginnt dasselbe gewöhnlich erst gegen 90^0 zu sieden.

In Wasser ist das officinelle Steinöl unlöslich, auch in Alkohol von 90 Proc. löst es sich nur wenig auf. In Aether, in Schwefelkohlenstoff, in Chloroform, in absolutem Alkohol und in fetten und ätherischen Oelen löst sich das officinelle Steinöl leicht und in jedem Mengenverhältnisse. Entzündet, brennt es mit leuchtender, etwas russender Flamme. An der Luft aufbewahrt, verdickt sich das officinelle Petroleum langsam, unter Aufnahme von Sauerstoff.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen, jetzt nur noch wenig arzneilich angewendeten Steinöles ergiebt sich zunächst durch die Farbe: gelblich bis röthlich, den eigenthümlichen Erdharzgeruch, die stark blaue Fluorescenz, das specifische Gewicht 0,75 bis 0,85 und die nahezu vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen in einem offenen Schälchen im Wasserbade.

Mit einem gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, mache sich keine oder doch nur eine geringe Erwärmung des Gemisches bemerkbar. In Folge des Erdharzgehaltes nimmt die Schwefelsäure hierbei eine braune bis schwarze Farbe an, wogegen das Erdöl selbst keine Veränderung erleidet und sich daher in der Ruhe meist sehr rasch mit der ursprünglichen Farbe von der Säure abhebt.

III. Russisches Petroleum.
(Kaukasisches Erdöl, Erdöl von Baku.)

Die Ausbeutung und Verwendung des kaukasischen Erdöls als Brennmaterial geschah, wenn auch in bescheidenem Umfange, bereits im Alterthume. Noch älter dürfte die Benutzung der in der Umgegend von Baku dem Erdboden entströmenden brennbaren Gase als Gegenstand religiöser Verehrung, bei dem Cultus der Feueranbetung, sein. Die geregelte Ausbeutung des Erdöls, speciell auf der Halbinsel Apscheron, datirt erst von dem Anfange dieses Jahrhunderts, eine kaukasische Petroleumindustrie dagegen erst von dem Jahre 1872, bezüglich 1877, den Jahren, in welchen das Monopol und die auf dem Rohöl lastenden Abgaben aufgehoben wurden. Im Jahre 1889 betrug die Aus-

fuhr an kaukasischem Rohöl mehr, als 16 700 000 Barrels (à circa 160 Liter), die Gesammtproduction etwa 21 000 000 Barrels, während sich zur gleichen Zeit die Gesammtproduction an Rohpetroleum in Nordamerika auf etwa 30 000 000 Barrels, die Ausfuhr auf etwa 14 670 000 Barrels belief.

Die ausgedehnteste Rohölgewinnung findet gegenwärtig auf der Halbinsel Apscheron, in der Umgegend von Baku, statt. Die dortige Gegend ist nicht allein durch Reichthum an Erdöl, sondern auch durch die Gewalt ausgezeichnet, mit welcher dasselbe, oft in gewaltigen Springquellen, zu Tage tritt. Im Gegensatze zu Nordamerika, wo sich das Vorkommen des Petroleums auf die ältesten Erdschichten, das Devon und Silur, beschränkt, findet sich das Erdöl im Kaukasus in der Tertiärformation. Aus den Gasquellen, welche sich neben den Oelquellen vorfinden, strömt ein, mit schwach leuchtender Flamme brennendes, im Wesentlichen aus Methan bestehendes Gas. Aus den Oelquellen tritt das Rohöl theils freiwillig, theils nach vorhergegangener Bohrung in verschiedener Färbung und in verschiedener Consistenz aus. Die Farbe schwankt zwischen Gelb und Schwarz, das specifische Gewicht zwischen 0,850 und 0,885.

Nach den Untersuchungen von Markownikow besteht das kaukasische Rohöl der Halbinsel Apscheron zu wenigstens 80 Proc. aus Kohlenwasserstoffen der Formel C^nH^{2n}: Naphtenen (s. S. 133). Markownikow isolirte aus kaukasischem Erdöl:

	Siedepunkt
Heptanaphten: C^7H^{14}	96 bis 98° C.
Octonaphten: C^8H^{16}	116 „ 120°
Nononaphten: C^9H^{18}	135 „ 140°
Decanaphten: $C^{10}H^{20}$	160 „ 162°
Endecanaphten: $C^{11}H^{22}$	180 „ 185°
Dodecanaphten: $C^{12}H^{24}$	196 „ 197°
Tetradecanaphten: $C^{14}H^{28}$	240 „ 241°
Pentadecanaphten: $C^{15}H^{30}$	246 „ 248°

Ausser den Naphtenen enthält das kaukasische Petroleum noch etwa 10 Proc. aromatischer Kohlenwasserstoffe (Pseudocumol, Durol, Isodurol, Cymol, Diäthyltoluol, Isoamylbenzol etc.). Einen ferneren wesentlichen Bestandtheil des Rohöls bilden sauerstoffhaltige Körper, hauptsächlich neutralen, theilweise aber auch sauren Charakters (Erdölsäuren: Naphtencarbonsäuren). In sehr geringer Menge kommen dagegen Phenole, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Acetylene) der Fettkörperclasse, sowie vielleicht auch Polyterpene im kaukasischen Rohöle vor.

Die Verarbeitung des rohen Erdöls, der Rohnaphta, auf Brennöl und Schmieröl geschieht fast ausschliesslich in den Raffinerien der „Schwarzen Stadt“ (Tschorni Gorod), einer am kaspischen Meere gelegenen Vorstadt von Baku, sowie in Zaritzyn an der Wolga. Bei zunächst vorgenommener Destillation in eisernen, kesselartigen Gefässen resultiren 6 bis 10 Proc. leichtflüchtiger Oele (bis 150° C.), 30 bis 40 Proc. Brennöl I. Qualität (Kerosin, von 150 bis 270° C.), 5 bis 13,5 Proc. Brennöl II. Qualität (Solaröl, von 270 bis 300° C.), 36,5 bis 59,5 Proc. Schmieröl und Rückstände (über 300° C.).

Das specifische Gewicht der einzelnen Fractionen des russischen Erdöls ist beträchtlich höher, als das der entsprechenden Antheile des amerikanischen Petroleums, z. B.:

Fraction	Russisches Erdöl	Amerikan. Erdöl
140 bis 160°	Spec. Gew. 0,782	0,755
190 „ 210°	„ „ 0,820	0,786
240 „ 260°	„ „ 0,845	0,812

Die bei der Rectification des Rohöls gewonnenen leichtflüchtigen Oele haben bei dem Mangel chemischer Grossindustrie in dortiger Gegend nur einen geringen Werth. Durch nochmalige Rectification wird aus denselben noch etwas Kerosin gewonnen; die hierbei resultirenden flüchtigeren Antheile lässt man fortlaufen oder verbrennt dieselben.

Die Reinigung des Kerosins geschieht durch successive Behandlung mit Schwefelsäure, Aetznatron und Wasser und darauf folgendes Klärenlassen in den Klär- und Kerosinbehältern. Das russische oder kaukasische Brennpetroleum bildet ein farbloses, kaum fluorescirendes, optisch inactives Liquidum vom specifischen Gewichte 0,820 bei 15° C., dessen Entflammungspunkt zwischen 31 und 36° C. liegt. Die Leuchtkraft der russischen Kerosine ist meist eine höhere, als die der amerikanischen.

Die über 300° C. siedenden Antheile des kaukasischen Erdöls, die Rückstände von der Kerosindarstellung, enthalten nur sehr geringe Mengen von Paraffin. Dagegen liefern sie bei weiterer Destillation reichliche Mengen von Oelen, welche sich wegen ihrer Zähflüssigkeit (Viscosität) und Kältebeständigkeit vortrefflich als Schmieröle eignen. Zur Gewinnung von Schmieröl werden jene Rückstände in eisernen Kesseln, unter Mitwirkung von überhitzten Wasserdämpfen (von etwa 300° C.) einer erneuten Destillation unterworfen, wobei etwa noch 40 bis 50 Proc. der angewendeten Rückstände überdestilliren. Nach C. Engler resultiren hierbei:

	Proc.	Specif. Gew.
Solaröl (Vorlauf)	10	0,870
Spindelöl	10	0,896
Maschinenöl	25	0,908 bis 0,910
Cylinderöl	3	0,915 „ 0,918

Die weitere Reinigung der Schmieröle geschieht, ähnlich wie beim Kerosin, durch Waschprocesse mit Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser, jedoch wird die Reinigung, je nach der Sorte des Schmieröls, unter Anwendung von besonderen, durch die Erfahrung herausgebildeten Vorsichtsmaassregeln ausgeführt.

Grosse Mengen der destillirten Schmieröle kommen auch ohne chemische Reinigung als Halbfabrikate in den Handel. Ein Theil der Rückstände der Kerosindestillation wird auch ohne weitere Destillation, nur durch chemische Reinigung mit Schwefelsäure und Aetznatron, zuweilen unter Benutzung einer Filtration durch Knochenkohle, auf Schmieröl verarbeitet.

Die Rückstände von der Schmieröldestillation dienen als Brennmaterial.

IV. Galizisches Petroleum.

Die Hauptmenge des galizischen Petroleums kommt neben Ozokerit auf der Nordseite der Karpathen vor. Die hauptsächlichsten, zur Zeit ausgebeuteten Quellen sind die von Boryslaw, Klenczany, Bohrka, Kryg, Zagórz, Mrasnica, Schodnica, Sloboda rungorska und andere. Der galizische Petroleumdistrict setzt sich durch die Bukowina, Siebenbürgen, Moldau und Wallachei bis in die Nähe des Schwarzen Meeres fort. Die Gesammtproduction an Rohöl betrug 1890 mehr, als 2 500 000 Centner.

Das galizische Rohöl bildet ein stark fluorescirendes, eigentümlich bituminös riechendes Liquidum von gelber, rothbrauner bis grünlich-schwarzer Farbe. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,750 bis 0,930. Die Gewinnung und Verarbeitung desselben geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die des amerikanischen und des kaukasischen Petroleums. Das Mengenver-

hältniss der Einzelbestandtheile ist in den galizischen Rohölen verschiedenen Ursprungs ein sehr verschiedenes. Bei der Destillation resultiren 3 bis 10 Proc. leichtflüchtiger Oele (bis 150° C.), 50 bis 60 Proc. Brennöl, Kerosin (von 150 bis 300°) und 30 bis 37 Proc. schwere Oele und Rückstände (über 300°). Paraffin ist in den galizischen Rohölen in grösserer oder geringerer Menge enthalten.

Nach Lachowicz enthält das galizische Petroleum von Boryslaw als Hauptbestandtheil Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, von denen Pentane, Hexane, Heptane, Octane, Nonane und Decane isolirt wurden, ferner beträchtliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Benzol, Toluol, Isoxylol, Mesitylen) und hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Hexahydrotoluol, Hexahydroisoxylol). Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe scheinen in dem galizischen Erdöl nicht enthalten zu sein.

V. Deutsches Petroleum.

Die Erdölproduction Deutschlands ist verschwindend klein gegen die von Amerika, Russland und Galizien. Es mögen hier erwähnt werden die Erdöle von Tegernsee in Bayern, von Pechelbronn im Elsass und die von Oelheim und Umgebung in Hannover.

Das Erdöl von Tegernsee bildet ein röthlich-braunes, stark fluorescirendes, nach Erdharz riechendes Liquidum von 0,81 bis 0,85 specif. Gewicht. Bei der Destillation liefert es 5 bis 6 Proc. leichtflüchtiger Oele (bis 150° C.), 50 bis 60 Proc. Brennöle (bis 300° C.) und 32 bis 45 Proc. paraffinhaltiger, schwerer Oele (über 300° C.).

Das Erdöl von Pechelbronn ist ein gelbbraun bis schwarzbraun gefärbtes, ziemlich dickflüssiges, unangenehm riechendes Liquidum von 0,9075 specif. Gewicht. Dasselbe enthält nur 2 bis 4 Proc. leichtflüchtiger Oele (bis 150° C.), 40 bis 50 Proc. Brennöle (bis 300° C.) und 46 bis 58 Proc. schwerer, paraffinhaltiger Oele (über 300° C.).

Das Erdöl von Oelheim bildet ein sehr dunkel gefärbtes, dickflüssiges Liquidum von 0,90 specif. Gewicht. Leichtflüchtige Oele (bis 150° C.) sind nicht in demselben enthalten. An Brennöl (150 bis 300° C.) enthält es 25 bis 35 Proc., an schweren Oelen (über 300° C.) 65 bis 75 Proc.

Die deutschen Erdöle haben in der Zusammensetzung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem galizischen Erdöle. Sie setzen sich zusammen aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, aromatischen Kohlenwasserstoffen, hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen (Naphtenen, s. S. 133) und vielleicht auch aus Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe.

VI. Indisches Petroleum.

(Rangoonöl, Ranguntheer.)

In Hinterindien finden sich an den Ufern des Irawaddy, in der Nähe von Rangoon, reichliche Mengen eines dickflüssigen, fast schmalzartigen, stark paraffinhaltigen Erdöls vom specifischen Gewichte 0,885 bis 0,890. Dasselbe enthält beträchtliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen etc.

Mineralschmieröle.

Unter der Bezeichnung Mineralschmieröle finden die dickflüssigen, hochsiedenden Antheile des Erdöls (besonders des kaukasischen und galizischen),

der Braunkohlentheeröle und der Schieferöle zum Schmieren der Maschinen ausgedehnte Verwendung. Obschon die Anforderungen, welche von Seiten der Eisenbahnverwaltungen und der Industriellen an die Consistenz, die Farbe, das specifische Gewicht und den Erstarrungspunkt der Mineralschmieröle gestellt werden, sehr verschiedene sind, so pflegen doch im Allgemeinen die folgenden Merkmale für die Beurtheilung der Brauchbarkeit maassgebend zu sein.

Das Mineralschmieröl bilde ein vollkommen klares, durchscheinendes, ziemlich dickflüssiges, schwach riechendes Liquidum von 0,85 bis 0,95 specif. Gewicht, welches sich mit vegetabilischen Oelen, sowie mit Petroleumbenzin in jedem Mengenverhältnisse klar mischt (Seife). Im auffallenden Lichte zeige es eine grüne, im durchfallenden Lichte eine braune Farbe. Dasselbe enthalte keine festen Ausscheidungen, bilde beim Lagern keinen Bodensatz, sei bei —2° C. noch vollkommen flüssig und erstarre erst bei —10° C. Unter 150° C. entwickele es keine entflammbaren Dämpfe (Erhitzen in einem kleinen, zu $^2/_3$ gefüllten, offenen Kölbchen mit eingesenktem Thermometer, unter zeitweiligem Einsenken einer kleinen Flamme in die Oeffnung des Kolbenhalses). Es siede über 250° C. und hinterlasse bei der Destillation nur eine sehr geringe Menge eines asphaltartigen Rückstandes.

5 ccm Oel werden über 5 ccm concentrirte Schwefelsäure geschichtet und alsdann mit einem Thermometer so lange umgerührt, bis eine weitere Temperaturerhöhung nicht mehr zu bemerken ist. Mineralöle verursachen hierbei fast gar keine Temperaturerhöhung, indessen ist letztere bei dunklen Oelen beträchtlicher, als bei hellen; pflanzliche Oele bedingen starke Wärmeentwickelung. Wasserhaltige Oele sind zuvor über Chlorcalcium zu trocknen. Die beobachtete Temperaturerhöhung ist zu notiren. Beim Schütteln von 10 ccm Oel mit 10 ccm Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht in einem 2 cm weiten Reagensglase darf bei Annahme einer Ausgangstemperatur von 15° C. nur eine Temperaturerhöhung von höchstens 20° C. eintreten: Nachweis von Theerölen. — Die russischen Schmieröle zeigen bei letzterer Prüfung nur eine geringe Erwärmung. Natronlauge von 1,40 specif. Gewicht wirke weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. verseifend auf das Schmieröl ein (je 10 ccm); die Lauge scheide sich daher klar und dem Volum nach unverändert ab. Noch empfindlicher lässt sich nach C. Schaedler der Nachweis des fetten Oeles führen, wenn man etwa 5 ccm des Schmieröls mit einem Stückchen festen Aetznatrons 15 Minuten lang auf etwa 200° erhitzt. Bei Gegenwart von fettem Oele findet nach dem Abkühlen ein Gelatiniren der Masse statt.

Das Schmieröl sei säurefrei und besitze keine trocknenden Eigenschaften, d. h. in dünner Schicht auf einer Glasplatte längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, verharze es nicht, noch trockne es zu einer zähen, eiweissartigen Schicht ein.

Säuregehalt. Zum Nachweis freier Mineralsäuren schüttelt man 50 bis 100 g Schmieröl mit dem doppelten Volum warmen Wassers, dem einige Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (s. I. anorgan. Thl., S. 592) zugesetzt sind. Die Anwesenheit von Mineralsäuren ergiebt sich durch die eintretende Rothfärbung der wässerigen Schicht. Die Art (meist Schwefelsäure) und die Menge der Mineralsäure ist alsdann auf qualitativem, bezüglich quantitativem Wege (durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge) zu bestimmen.

Freie Fettsäuren. Bei hellfarbigen Oelen löst man 10 g davon in der dreifachen Menge, mit etwas Phenolphtaleïnlösung versetzten Aetherweingeists (8 Thle. Aether, 2 Thle. absoluten Alkohols) und titrirt mit frisch eingestellter alkoholischer Kalilauge (etwa $^1/_{10}$-Normal) bis zur bleibenden

Rosafärbung. Der hierzu benutzte Aetherweingeist ist zuvor mit etwas Phenolphtaleïnlösung und dann mit soviel alkoholischer Kalilauge zu versetzen, bis eben eine bleibende, ganz blasse Rosafärbung eintritt. Bei dunkel gefärbten Oelen werden 50 g davon in einer Stöpselflasche mit 100 ccm, gegen Phenolphtaleïn als Indicator neutralisirten (s. oben) absoluten Alkohols geschüttelt und die Mischung mit so viel $^{1}/_{10}$ Normal-Kalilauge, unter zeitweiligem Umschütteln, versetzt, bis die überstehende Flüssigkeit, nach der Klärung, eine bleibende, blassrothe Färbung angenommen hat.

Der Säuregehalt der Schmieröle wird meist in Burstyn'schen Graden ausgedrückt; 1° Burstyn = 1 ccm Normal-Kalilauge.

Eine Prüfung auf Harze ist überflüssig, sobald die Prüfung auf Säuregehalt negativ ausgefallen ist, da dieselben Säuren oder deren Anhydride an sich enthalten. Harz lässt sich anderenfalls durch Schütteln des Oeles mit Alkohol von 70 Vol.-Proc. und Verdunsten des alkoholischen Auszuges nachweisen. Der Geruch des Verdunstungsrückstandes und das Verhalten desselben gegen Salpetersäure (s. Bienenwachs) dienen zur weiteren Kennzeichnung des Harzes.

Die Bestimmung der Zähflüssigkeit, Viscosität, geschieht mit Apparaten, Viscosimetern, die auf dem Princip beruhen, dass ein gegebenes Volum eines Oeles um so längere Zeit zum Ausfliessen aus einer engen Oeffnung gebraucht, je zähflüssiger dasselbe ist. Bei 50° C. sei die Zähflüssigkeit des Schmieröls nicht geringer, als die des rohen Rüböls.

Die Gegenwart von Harzölen in Mineralölen ergiebt sich durch das höhere specifische Gewicht: Harzöle 0,96 bis 0,99, schwere Mineralöle 0,85 bis 0,95, sowie durch das starke Rechtsdrehungsvermögen derselben. Mineralöle sind fast ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht. Stark gefärbte Oele sind vor letzterer Prüfung erst mit den kohligen Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation (eventuell nach der Verdünnung mit Petroleumbenzin) zu entfärben.

Werden 2 ccm Oel mit 20 ccm wasserfreien Acetons geschüttelt, so wird von den Mineralölen nur wenig (0,5 ccm) gelöst; die Harzöle, welche in Aceton leicht löslich sind, erhöhen die Löslichkeit der Mineralöle. Wird ferner 1 Vol. Oel bei 15° C. mit 16 Vol. chloroformhaltigen Alkohols (10 Vol. Alkohol von 0,818 specif. Gewicht und 1 Vol. Chloroform) geschüttelt, so geht von Mineralölen fast gar nichts in Lösung, während harzölhaltige (auch Ricinusöl enthaltende) in reichlicher Menge aufgelöst werden.

Schüttelt man ferner 1 bis 2 ccm Mineralöl mit circa 1 ccm Essigsäureanhydrid, oder erwärmt die Mischung gelinde und lässt dann erkalten, so nimmt die mit einer Pipette abgehobene Essigsäureanhydridlösung bei Gegenwart von Harzöl, auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure von 1,624 specif. Gewicht, eine violettrothe Färbung an.

5 ccm Oel werden mit 5 ccm Schwefelsäure von 1,624 specif. Gew. tüchtig durchgeschüttelt und nach Trennung der Schichten werde die Farbe der Säureschicht beobachtet. Ist dieselbe gelb oder gelbbraun gefärbt, so ist ein Zusatz von Harzölen von mehr als 0,5 Proc. ausgeschlossen. Eine Rothfärbung der Säure weist, bei Abwesenheit von fetten Oelen, auf die Gegenwart von Harzöl hin. Sind fette Oele zugegen, so ist noch eine zweite Probe auszuführen, da Thran und Erdnussöl ähnliche Rothfärbungen geben, auch Mineralöle, die asphaltartige Substanzen enthalten, zuweilen Braunfärbung hervorrufen. 10 ccm Oel sind alsdann mit 20 ccm Alkohol von 86 bis 90 Vol.-Proc. tüchtig zu schütteln und ist, nach vollständiger Klärung, ein Theil des farblosen oder gelb gefärbten Alkoholauszuges mit Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,624 zu

versetzen. Tritt hierbei keine Roth- oder Violettfärbung ein, so lasse man einen anderen Theil jenes alkoholischen Auszuges verdunsten und schüttle den Verdunstungsrückstand mit 1 bis 2 ccm Schwefelsäure von 1,624 specif. Gew. Schmieröle, die an sich den Alkohol von 86 bis 90 Proc. braun oder schwarz färben, sind überhaupt als solche zu verwerfen.

In manchen Fällen ist auch das Verhalten des Harzöls gegen wasserfreies Zinnchlorid: $SnCl^4$, zum Nachweise desselben zu verwerthen: ein Tropfen $SnCl^4$ ertheilt 10 bis 12 Tropfen Harzöl eine prächtige Purpurfärbung.

Zur Unterscheidung von russischen und amerikanischen Schmierölen dient besonders das Verhalten bei der Destillation und bei der Abkühlung. Die russischen Schmieröle liefern selbst bei wiederholter Destillation keine Fraction, aus der sich beim Abkühlen krystallinisches Paraffin abscheidet, während dies bei amerikanischem Schmieröle der Fall ist. Das specifische Gewicht und der Entflammungspunkt der innerhalb gleicher Temperaturintervalle aufgefangenen Fractionen liegen beim russischen Schmieröle höher, als beim amerikanischen. Die guten russischen Schmieröle nehmen bei — 15 bis — 20° C. nur Honig- bis Schmalzconsistenz an, wogegen die amerikanischen Oele schon bei 0° bis — 5° C. butterartig, bei — 10° C. talgartig erstarren.

Schieferöle.

Durch trockene Destillation von bituminösen Schiefern werden neben gasförmigen, stark leuchtenden und in Folge dessen als Leuchtgas verwendeten Producten theerartige Massen gebildet, welche in der Zusammensetzung in der Mitte zu stehen scheinen zwischen derjenigen der Steinkohlen- und Braunkohlendestillationsproducte.

Der wichtigste von den bituminösen Schiefern ist die der Steinkohle nahestehende Bogheadkohle, welche sich in Südschottland und besonders in Neu-Süd-Wales findet. Bei der trockenen Destillation giebt dieselbe etwa 70 Proc. an flüchtigen, zum Theil gasförmigen (30 bis 36 Proc.), zum Theil theerartigen (30 bis 34 Proc.), zum Theil wässerigen Producten. 100 Thle. dieses Theers liefern bei der Rectification 25 bis 27 Thle leichter Oele (Bogheadnaphta), 25 bis 27 Thle. schwerer Oele und 5 bis 7 Thle. Paraffin. In dem leichten Oele scheinen Olefine, wie Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, enthalten zu sein.

Die bituminösen Schiefer, welche sich im Teutoburger Walde, im Westerwalde, in der Schwäbischen Alp, bei Bruchsal, bei Voigtstedt und Meissen in Sachsen, bei Seefeld in Bayern (s. unten), in Böhmen, Kärnthen etc. finden, geben nur eine Theerausbeute von 5 bis 10 Proc.

Ichthyol.

Als „Ichthyol" wird besonders das Ammoniumsalz einer Sulfosäure, welcher die Formel $C^{28}H^{36}S^3O^6H^2$ zukommen soll (?), gegen Hautkrankheiten, sowie innerlich gegen Gelenkrheumatismus etc. angewendet.

Das zur Darstellung der Ichthyolpräparate dienende Rohmaterial wird durch trockene Destillation eines in der Nähe von Seefeld in Tyrol vorkommenden, die Reste von vorweltlichen Fischen und Seethieren enthaltenden Schiefers gewonnen. Es resultirt hierbei ein durchsichtiges, braungelbes Oel von unangenehmem, an Mercaptan und Petroleum erinnerndem Geruche. Das specifische Gewicht dieses Oeles beträgt 0,865. Dasselbe siedet zwischen 100

und 255° C. **Verdünnte Säuren** entziehen diesem Oele kleine Mengen von Pyridin- und **Chinolinbasen**. Phenole sind nicht in demselben enthalten, wohl aber geringe **Mengen** von organischen Säuren. Die Dämpfe des Rohöls färben Schwefelsäure **blauviolett**, rauchende Salpetersäure roth. In Wasser ist es fast unlöslich. **Es enthält** C: 77,6 Proc., H: 10,5 Proc., S: 10,7 Proc., N: 1,1 Proc.

Zur **Darstellung** der Ichthyolsulfosäure wird das Rohöl mit concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss gemischt. Unter Entwickelung von Wärme und von Schwefligsäureanhydrid bildet sich hierbei Ichthyolsulfosäure, welche durch wiederholtes Schütteln mit gesättigter Kochsalzlösung, worin dieselbe unlöslich ist, abgeschieden wird. Durch Sättigen der wässerigen Lösung dieser braungefärbten Säure mit Basen entstehen die arzneilich angewendeten Sulfichthyolate. In letzteren Verbindungen scheint der Schwefel zum Theil in Gestalt der Sulfogruppe SO^3H, zum Theil in mercaptan- oder sulfidartiger Bindung enthalten zu sein.

Natriumsulfichthyolat: $C^{28}H^{36}S^3O^6Na^2 + xH^2O$ (?), *Natrium sulfoichthyolicum*, bildet eine braunschwarze, extractartige Masse von bituminösem Geruche, welche sich in Wasser zu einer trüben, fast neutralen Flüssigkeit löst. In Alkohol und in Aether ist das Präparat nur theilweise, in Alkohol-Aether dagegen vollständig löslich. Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung eine braune, harzartige Masse aus.

Ammoniumsulfoichthyolat: $C^{28}H^{36}S^3O^6(NH^4)^2 + xH^2O$ (?), *Ammonium sulfoichthiolicum*, welches gewöhnlich schlechtweg als Ichthyol bezeichnet und dispensirt wird, bildet eine klare, rothbraune, syrupdicke Flüssigkeit von brenzlichem Geruche und Geschmacke, die dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie das Natriumsalz. Aus der wässerigen Lösung (1 : 9), welche schwach sauer reagirt, scheiden Salzsäure und andere Mineralsäuren eine braune, harzartige Masse ab, welche in Wasser und in Aether löslich ist, jedoch durch Salzsäure oder durch Chlornatrium aus der wässerigen Lösung wieder ausgeschieden wird.

Prüfung. Bei der Beurtheilung dieses nicht scharf zu charakterisirenden Präparats ist auf obige Eigenschaften, die nahezu vollständige Flüchtigkeit (1 g), sowie darauf zu achten, dass es beim Austrocknen im Wasserbade mehr als die Hälfte seines Gewichtes Rückstand hinterlässt.

Lithiumsulfoichthyolat: $C^{28}H^{36}S^3O^6Li^2 + xH^2O$ (?), *Lithium sulfoichthyolicum* und Zinksulfoichthyolat, *Zincum sulfoichthyolicum*, gleichen in dem Aeussern und in dem Verhalten dem Natriumsalze.

Quecksilbersulfoichthyolat soll durch Mischen von 10 Thln. Natriumsulfoichthyolat, 3 Thln. Quecksilberchlorid und 100 Thln. Wasser bereitet werden.

Thiol.

Thiol wird ein schwefelhaltiges Product genannt, welches als Ersatz des Ichthyols arzneilich empfohlen wird. Während Schwefel auf Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, selbst bei der Siedetemperatur derselben, ohne Einwirkung ist, wirkt derselbe auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylen- und anderer Reihen, die im Paraffin- und Mineralöl enthalten sind, unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein. Es bilden sich hierbei geschwefelte Kohlenwasserstoffe, Thiole, welche durch ihre Löslichkeit in Alkohol von den unveränderten, damit gemengten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und vom überschüssigem Schwefel getrennt werden können. Zur Darstellung

der Thiole lässt man auf 100 Thle. Paraffinöl vom specif. Gewicht 0,78, aus Braunkohlentheer gewonnen, nach und nach 10 Thle. Schwefel bei 215° C. einwirken, extrahirt dann die Masse mit Alkohol, verdunstet die Lösung und scheidet die Thiole durch Wasser ab. Letztere bilden gelbliche, flüssige oder feste Körper, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroine etc. sind. Durch Einwirkung der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure (von 1,844 specif. Gewicht) gehen die Thiole in der Kälte anscheinend im Wesentlichen in Sulfone über, die man durch Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser als harzartige Masse ausscheidet. Nach dem Auskneten mit Wasser wird letztere alsdann in Wasser gelöst, diese Lösung durch Schütteln mit Ligroine von unverändertem Mineralöl befreit und hierauf das Thiol durch Kochsalz abgeschieden. Zur weiteren Reinigung wird das Thiol nochmals in wenig Wasser gelöst, diese Lösung der Dialyse unterworfen und schliesslich das im Dialysator verbleibende Liquidum bei mässiger Wärme eingetrocknet.

Das Thiol des Handels scheint aus neutral reagirenden, sulfonartigen Verbindungen zu bestehen, die in reinem Wasser löslich, in säure- oder salzhaltigem Wasser unlöslich sind. Dasselbe bildet braunschwarze, glänzende Lamellen oder ein dunkelbraunes Pulver von schwach bituminösem Geruche und etwas bitterlichem, zusammenziehendem Geschmacke. In Wasser löst es sich zu einer braunrothen, neutral reagirenden Flüssigkeit auf. Auch von Chloroform wird es gelöst, während Alkohol und Benzol nur wenig, Aether und Petroleumbenzin fast gar nichts davon aufnehmen. Erhitzt, verbrennt es unter starkem Aufblähen und Zurücklassung einer geringen Aschenmenge. Mit Aetznatron geschmolzen, liefert es eine Masse, die auf Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit dieses nicht scharf zu charakterisirenden Präparates ergiebt sich, ausser durch vorstehende Eigenschaften, dadurch, dass es an Petroleumbenzin nur sehr wenig abgiebt. Die wässerige Lösung (1 : 10) gebe nach dem Ausfällen des Thiols durch Salpetersäure ein Filtrat, welches durch Baryumnitratlösung nicht verändert, durch Silbernitratlösung nur opalisirend getrübt wird.

Thiolum liquidum ist eine wässerige Lösung obigen Thiols, die 25 Proc. und mehr davon enthält.

Tumenol.

Das als Ersatz des Ichthyols empfohlene „Tumenol“ soll in folgender Weise dargestellt werden. 100 Thle. durch Destillation bituminöser Gesteine gewonnenen Mineralöles von 0,860 bis 0,890 specif. Gew., welches zuvor durch Schütteln mit Natronlauge von Phenolen und durch verdünnte Schwefelsäure von Pyridinbasen etc. befreit ist, werden auf 80° C. erwärmt und alsdann mit 20 Thln. rauchender Schwefelsäure vermischt. Nach dem Erkalten wird das unveränderte Oel von dem darunter befindlichen schwarzen, syrupartigen Liquidum getrennt und letzteres in heisses, chlornatriumhaltiges Wasser eingetragen. Die hierdurch ausgeschiedene Masse wird schliesslich durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen dieser Lösung von anhaftender Schwefelsäure befreit.

Das nach dieser Vorschrift erhaltene „Tumenol“ bildet eine braune, zähe, brenzlich riechende Masse, welche in Wasser löslich ist. Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Sulfosäuren und sulfonartigen Verbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Wird das Tumenol in das Natriumsalz übergeführt,

so lässt sich durch Aether eine als „Tumenolsulfon" bezeichnete Substanz extrahiren, während „tumenolsulfosaures Natrium" zurückbleibt.

Das Tumenolsulfon ist eine dunkelgelbe, in Wasser unlösliche, dicke Flüssigkeit, die in Aether, Ligroine, Benzol und wässeriger Tumenolsulfosäurelösung löslich ist.

Tumenolsulfosäure, *Acidum sulfo-tumenolicum*, Tumenolpulver, aus obigem Natriumsalz durch Salzsäure und Aussalzen der Flüssigkeit mit Kochsalz dargestellt, bildet nach dem Trocknen ein braunschwarz gefärbtes, schwach bitter schmeckendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Gelatine wird durch wässerige Tumenolsulfosäurelösung als fadenziehende Masse gefällt.

Thionilsäure ist ein dem Ichthyol etc. nahestehendes Product. Zu dessen Darstellung werden 6 Thle. Leinöl mit 1 Thl. Schwefelblumen unter Umrühren so lange erhitzt, bis bei etwa 230⁰ ein starkes Aufschäumen der Masse stattfindet. 1 Thl. dieses *Oleum Lini sulfuratum* wird alsdann mit 2 Thln. Schwefelsäure von 1,840 specif. Gew. auf 80 bis 100⁰ so lange erwärmt, bis die SO^2-Entwickelung aufhört und die Masse gleichmässig geworden ist. Das so erhaltene Product wird durch Eingiessen in Wasser, Durchkneten der ausgeschiedenen Masse mit Wasser und Auswaschen von Schwefelsäure befreit und schliesslich bei mässiger Wärme getrocknet. Die Thiolinsäure bildet eine schwarze, in Wasser unlösliche Masse, welche jedoch von ätzenden und kohlensauren Alkalien, in Folge Bildung von thiolinsauren Salzen, wasserlöslich gemacht wird. Die Thiolinsäure soll etwa 14 Proc. Schwefel enthalten.

2. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe C^nH^{2n}.

(Alkylene oder Olefine.)

Die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, so benannt nach dem Anfangsgliede derselben, unterscheiden sich von den entsprechenden Verbindungen der Sumpfgasreihe durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff und in Folge dessen auch durch das Vorhandensein einer doppelten Bindung, welche zwei der vorhandenen Kohlenstoffatome mit einander vereinigt, z. B.:

CH^3	CH^2	CH^3	CH^3
|	||	|	|
CH^3	CH^2	CH^2	CH
		|	||
		CH^3	CH^2
Aethan	Aethylen	Propan	Propylen
C^2H^6	C^2H^4	C^3H^8	C^3H^6.

Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, welche bei sämmtlichen Gliedern procentisch die gleiche ist: C: 85,71; H: 14,29, entspricht der allgemeinen Formel C^nH^{2n}, worin n durch die Zahlen 1 bis mindestens 30 ersetzt sein kann. Die Anfangsglieder dieser Kohlenwasserstoffreihe (bis zu 4 Atomen Kohlenstoffgehalt) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die kohlenstoffreicheren Glieder (von C^5H^{10} bis $C^{16}H^{32}$) bilden Flüssigkeiten, und die kohlenstoffreichsten Vertreter dieser Kohlenwasserstoffreihe feste, krystallinische Körper, die beim Erhitzen schmelzen und bei höherer Temperatur zum Theil unzersetzt flüchtig sind.

Besonders charakteristisch für die Alkylene ist das Verhalten derselben gegen Halogene, von denen namentlich Chlor und Brom leicht reagiren, während das Jod etwas träger darauf einwirkt. Kommt Chlor oder Brom mit einem Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe zusammen, so findet bei gewöhnlicher Temperatur eine directe Addition von zwei Halogenatomen und hierdurch eine Aufhebung der ursprünglich vorhandenen doppelten Bindung statt. Bei den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe findet dagegen unter analogen Verhältnissen eine Substitution statt, unter Entwickelung von Halogenwasserstoff, z. B.:

$$\begin{array}{ccccc} CH^2 & & & & CH^2Cl \\ \| & + & 2\,Cl & = & | \\ CH^2 & & & & CH^2Cl \\ \text{Aethylen} & & \text{Chlor} & & \text{Aethylenchlorid} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} CH^3 & & & & CH^3 & & \\ | & + & 2\,Cl & = & | & + & HCl \\ CH^3 & & & & CH^2Cl & & \\ \text{Aethan} & & \text{Chlor} & & \text{Chloräthyl oder} & & \text{Chlorwasserstoff.} \\ & & & & \text{Monochloräthan} & & \end{array}$$

Die durch Einwirkung der Halogene auf Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe unter Aufhebung der doppelten Bindung gebildeten Halogenadditionsproducte sind zum Theil identisch, zum Theil nur isomer mit den entsprechenden Disubstitutionsproducten der Sumpfgaskohlenwasserstoffe. So ist z. B. das durch Addition von Aethylen und Chlor entstehende Aethylenchlorid isomer mit dem durch Substitution von Aethan entstehenden Dichloräthan oder Aethylidenchlorid:

$$\begin{array}{cc} CH^2Cl & CH^3 \\ | & | \\ CH^2Cl & CHCl^2 \\ \text{Aethylenchlorid} & \text{Dichloräthan oder} \\ C^2H^4Cl^2 & \text{Aethylidenchlorid} \\ & C^2H^4Cl^2. \end{array}$$

Da die Halogenadditionsproducte der Alkylene nicht mit Wasser mischbar sind, sich letzterem gegenüber also wie ein Oel verhalten, so wurde das Aethylen, C^2H^4, als ölbildendes Gas bezeichnet und im Anschluss hieran die ganze Gruppe der Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} diejenige der Olefine genannt.

Wasserstoff führt im *statu nascendi* die Olefine nur langsam und unvollständig in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe über. Rascher und vollständiger erfolgt die Addition von zwei Atomen Wasserstoff bei Gegenwart von etwas Platinmohr.

Aehnlich wie die Halogene mit den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe mit Leichtigkeit, unter Aufhebung der doppelten Bindung, Additionsproducte zu bilden im Stande sind, vermögen dies auch die Halogenwasserstoffe (Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff), die Schwefelsäure (namentlich bei gelinder Wärme), die Untersalpetersäure (vergl. Aethylen und Amylen) und die unterchlorige Säure.

Die durch Vereinigung der Alkylene mit Halogenwasserstoff entstehenden Additionsproducte sind identisch mit den entsprechenden Monosubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, so ist z. B. der nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} CH^2 & & & & CH^3 \\ \| & + & HCl & = & | \\ CH^2 & & & & CH^2Cl \\ \text{Aethylen} & & \text{Chlor-} & & \text{Aethylen-} \\ & & \text{wasserstoff} & & \text{chlorwasserstoff} \end{array}$$

entstehende Aethylenchlorwasserstoff identisch mit dem durch Substitution des Aethans: C^2H^6, gebildeten Monochloräthan.

Bei der Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf die kohlenstoffreicheren Olefine, wobei namentlich Jod- und Bromwasserstoff in gesättigter wässeriger Lösung leicht reagiren, erfolgt die Addition stets in der Weise, dass das Halogenatom an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, mit welchem die geringste Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist, z. B.:

$$CH^2 = CH{-}CH^3 + HJ = CH^3{-}CHJ{-}CH^3$$

Propylen — Isopropyljodid.

Die Additionsproducte der Alkylene mit Schwefelsäure sind identisch mit den entsprechenden Alkylschwefelsäuren oder Aetherschwefelsäuren (s. dort), z. B. die nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH^2 & & & & CH^3 \\ \| & + & H^2SO^4 & = & | \\ CH^2 & & & & CH^2 . HSO^4 \end{matrix}$$

Aethylen — Schwefelsäure — Aethylenschwefelsäure

gebildete Aethylenschwefelsäure ist identisch mit der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol entstehenden Aethyl- oder Aetherschwefelsäure.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die kohlenstoffreicheren Olefine findet die Addition des Schwefelsäurerestes HSO^4, ähnlich dem Halogenwasserstoff (s. oben) stets an dem Kohlenstoffatom statt, mit welchem die geringste Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist, z. B.:

$$(CH^3)^2C = CH{-}CH^3 + H^2SO^4 = (CH^3)^2C(HSO^4){-}CH^2{-}CH^3$$

Isoamylen — Isoamylschwefelsäure.

Die durch Addition der Alkylene mit unterchloriger Säure entstehenden Producte bezeichnet man als **Halogenhydrate** oder **Chlorhydrine** der Alkylene, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2 & & & & CH^2 . OH \\ \| & + & HClO & = & | \\ CH^2 & & & & CH^2Cl \end{matrix}$$

Aethylen — Aethylenchlorhydrin.

Im Vergleiche mit den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe zeichnen sich nach vorstehenden Angaben die Glieder der Aethylenreihe durch eine grosse Reactionsfähigkeit aus, indem letztere, unter **Aufhebung der doppelten Bindung**, leicht **Additionsproducte** liefern, während erstere, die sogenannten Paraffine, unter den gleichen Bedingungen, entweder gar nicht, wie durch Halogenwasserstoffe, Schwefelsäure, unterchlorige Säure etc., verändert werden, oder nur durch **Substitution**, wie durch die Halogene, eine Umwandlung erleiden.

Im Momente der Bildung, zum Theil auch bei der Aufbewahrung, zeigen die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe grosse Neigung zu **polymerisiren**, d. h. die Moleculargrösse durch Vervielfachung zu ändern. So geht z. B. das Aethylen: C^2H^4, leicht über in ein Diäthylen: $(C^2H^4)^2$, und weiter auch in Polyäthylene: $(C^2H^4)^n$ — Aetherin, Aetherol, s. dort —, das Amylen: C^5H^{10}, in ein Diamylen: $(C^5H^{10})^2$, und in ein Triamylen: $(C^5H^{10})^3$.

Durch Kaliumpermanganat und durch Chromsäure werden die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe zum Unterschiede von denen der

Sumpfgasreihe leicht zu Säuren von niederem Kohlenstoffgehalte oxydirt. Hierbei wird der Kohlenstoffkern stets an der Stelle der doppelten Bindung zerrissen. Bei der Behandlung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung liefern die Oelefine zunächst zweiatomige Alkohole (s. dort). Concentrirte Salpetersäure ist in der Kälte ohne Einwirkung.

Vorkommen und Bildung der Alkylene.

Ob die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe sich fertig gebildet in dem italienischen, galizischen, kleinasiatischen, persischen und indischen Erdöle, sowie in dem Ozokerit oder Erdwachs finden, wie man früher annahm, ist sehr zweifelhaft (vergl. dort), das Gleiche gilt von dem Vorkommen der Olefine in der Bogheadkohle und in der Cannelkohle.

Im Pflanzenreiche scheinen kohlenstoffreichere Alkylene in geringer Menge vorzukommen, wenigstens sind in dem Samen von *Heracleum giganteum*, *Heracleum sphondylium*, *Pastinaca sativa* feste, bei 60 bis 71° C. schmelzende Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^{2n} aufgefunden worden.

Alkylene, namentlich die Anfangsglieder dieser Reihe, finden sich ferner in den Producten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, z. B. des Holzes, der Steinkohle (daher das Vorkommen im Leuchtgase), der bituminösen Schiefer, der Fette und der Harze. In geringerer Menge treten dieselben auch auf bei der Destillation der Salze vieler Fettsäuren etc.

1. Behufs künstlicher Darstellung der Olefine erhitzt man die einatomigen Alkohole der Fettkörpergruppe mit wasserentziehenden Agentien, wie mit concentrirter Schwefelsäure, Chlorzink etc.; z. B.:

$C^2H^5 . OH$	=	C^2H^4	+	H^2O
Aethylalkohol		Aethylen		Wasser
$C^3H^7 . OH$	=	C^3H^6	+	H^2O
Propylalkohol		Propylen		Wasser.

Die kohlenstoffreichen einatomigen Alkohole, welche an und für sich nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, zerfallen schon bei directer trockener Destillation, ohne jedweden Zusatz eines wasserentziehenden Agens, in Wasser und Alkylen.

2. Auch aus den Halogenverbindungen einwerthiger Alkoholradicale lassen sich Alkylene durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge leicht bereiten, z. B.:

C^2H^5J	+	KOH	=	C^2H^4	+	KJ	+	H^2O
Jodäthyl		Kaliumhydroxyd		Aethylen		Jodkalium		Wasser
C^3H^7J	+	KOH	=	C^3H^6	+	KJ	+	H^2O
Jodpropyl		Kaliumhydroxyd		Propylen		Jodkalium		Wasser

3. Alkylene entstehen ferner bei der Elektrolyse zweibasischer Säuren, z. B.:

$C^2H^4(CO . OH)^2$	=	C^2H^4	+	$2 CO^2$	+	2 H
Bernsteinsäure		Aethylen		Kohlensäureanhydrid		Wasserstoff.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe: C^nH^{2n}.

(Olefine oder Alkylene.)

		Schmelzpunkt	Siedepunkt			Schmelzpunkt	Siedepunkt
C^2H^4	Aethylen	— 169⁰	— 103⁰	$C^{10}H^{20}$	N. Decylen	—	175⁰
C^3H^6	Propylen	—	Gas	$C^{11}H^{22}$	N. Undecylen	—	195⁰
C^4H^8	Butylene α	—	— 5⁰	$C^{12}H^{24}$	N. Dodecylen	—31,5⁰	—
	Butylene β	—	+ 1⁰	$C^{13}H^{26}$	N. Tridecylen	Flüssig	
	Butylene γ	—	— 6⁰	$C^{14}H^{28}$	N. Tetradecylen	+ 12⁰	—
C^5H^{10}	N.*) Amylen	—	+ 39⁰	$C^{16}H^{32}$	Ceten	+ 4⁰	—
	Isoamylen	—	35⁰	—	—	—	—
C^6H^{12}	N. Hexylen	—	67⁰	$C^{27}H^{54}$	Ceroten	+ 58⁰	—
C^7H^{14}	N. Heptylen	—	98⁰	—	—	—	—
C^8H^{16}	N. Octylen	—	123⁰	$C^{30}H^{60}$	Melen	+ 62⁰	—
C^9H^{18}	N. Nonylen	—	150⁰				

Das Anfangsglied der Reihe der Alkylene, das Methylen: CH^2, ist nicht bekannt, und wie es scheint, überhaupt nicht existenzfähig.

Aethylen: C^2H^4, oder $CH^2{=}CH^2$.

Moleculargewicht: 28.

(In 100 Thln., C: 85,71, H: 14,29.)

(Syn.: Oelbildendes Gas, Elayl, schweres Kohlenwasserstoffgas.)

Geschichtliches. Das Aethylen ist im Jahre 1795 durch die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh entdeckt und näher untersucht worden.

Da am Anfange dieses Jahrhunderts nur zwei Kohlenwasserstoffe bekannt waren, das Sumpfgas und das Aethylen, so bezeichnete man ersteres wegen seines niedrigeren specifischen Gewichtes als leichtes Kohlenwasserstoffgas, letzteres dagegen als schweres Kohlenwasserstoffgas.

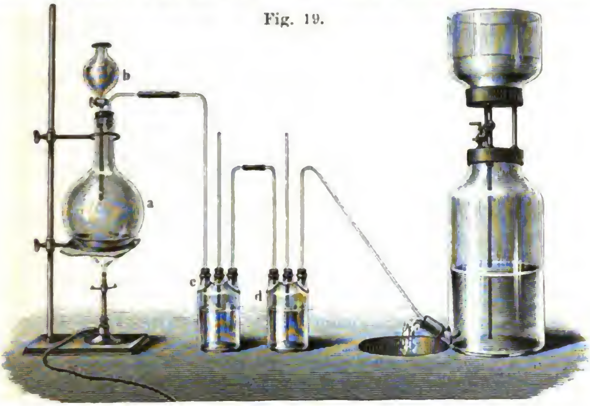
Das Aethylen ist ein wichtiger Bestandtheil aller Leuchtgase. Es entsteht neben zahlreichen anderen Verbindungen bei der trockenen Destillation der ameisensauren, essigsauren und buttersauren Salze, der Fette, der Harze, des Holzes, der Steinkohlen und vieler anderer kohlenstoffreicher Verbindungen.

*) N. = Normal-.

Darstellung. Behufs Darstellung von Aethylen bringt man in einen auf einem Sandbade stehenden Kolben *a* (Fig. 19) von 2 bis 3 Liter Inhalt*) ein Gemisch aus 25 g Aethylalkohol und 150 g englischer Schwefelsäure, und setzt diesen durch ein Gasleitungsrohr in Verbindung mit zwei Woulff'schen Flaschen, welche beide zu $^2/_3$ mit Natronlauge angefüllt sind, um das neben dem Aethylen gebildete Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid, sowie die Alkohol- und Aetherdämpfe zurückzuhalten. Die Alkohol- und Aetherdämpfe werden vollständiger noch beseitigt, wenn man vor den beiden mit Natronlauge gefüllten Waschflaschen *c* und *d* noch zwei andere Woulff'sche Flaschen einschaltet, von denen die erste leer, die zweite zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt ist.

Man erhitzt alsdann den Kolben bis zur ruhigen Gasentwickelung und lässt hierauf aus einem Scheidetrichter *b*, welcher in den Stopfen des Entwickelungskolbens *a* eingepasst ist, ein erkaltetes Gemisch gleicher Gewichts-

Fig. 19.



theile Alkohol und englischer Schwefelsäure derartig nachtropfen, dass die Gasentwickelung nicht unterbrochen wird, sondern ruhig weiterschreitet.

Das aus der letzten Woulff'schen Flasche austretende Aethylengas wird entweder in einem Gasometer aufgefangen, oder, falls es zur Darstellung von Aethylenchlorid dienen soll, direct zu dem Chlor geleitet (s. dort).

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylalkohol wird zunächst Aethylschwefelsäure gebildet, welche alsdann beim stärkeren Erhitzen in Aethylen und Schwefelsäure zerfällt:

a) $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = C^2H^5.HSO^4 + H^2O$
Aethylalkohol Schwefelsäure Aethylschwefelsäure Wasser

b) $C^2H^5.HSO^4 = C^2H^4 + H^2SO^4$
Aethylschwefelsäure Aethylen Schwefelsäure.

Es wird somit bei obigem Processe die Schwefelsäure regenerirt, und letztere kann daher auf neue Quantitäten des zufliessenden Alkohols abermals einwirken, und so die Aethylenentwickelung zu einer continuirlichen werden.

*) Um ein Uebersteigen des stark schäumenden Inhaltes zu verhüten.

Eigenschaften. Das Aethylen ist ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Gas, welches an der Luft mit hellleuchtender Flamme verbrennt. Ein Gemisch aus 1 Volum Aethylen und 3 Volumen Sauerstoff verbrennt unter heftiger Explosion. Auch beim Zusammenbringen des Aethylens mit stark ozonisirtem Sauerstoff findet heftige Explosion statt. Das specifische Gewicht des Aethylens beträgt 0,9784 (Luft = 1). Bei 0° und einem Drucke von 42,5 Atmosphären verwandelt sich das Aethylen in eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei — 102 bis — 103° C. siedet und beim Verdunsten im Vacuum eine Kälte von — 136° C. erzeugt. Anwendung zur Erzielung sehr niedriger Temperaturen —. Bei — 181,4° C. verwandelt sich das Aethylen in eine feste, krystallinische Masse, die bei — 169° C. schmilzt.

Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als $^1/_6$, Alkohol etwas mehr als das $2^1/_2$fache seines Volums. Auch von Aether wird das Gas in reichlicher Menge absorbirt.

Beim Durchleiten des Aethylens durch ein glühendes Rohr wird es in Sumpfgas und Kohlenstoff gespalten, nebenbei entstehen jedoch auch kleine Mengen von Acetylen und von Wasserstoff. Durch anhaltende Einwirkung des elektrischen Funkens wird das Aethylen, unter Verdoppelung seines Volums, in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt.

Mit Chlor, Brom, Jod verbindet sich das Aethylen direct zu Aethylenchlorid: $C^2H^4Cl^2$, Aethylenbromid: $C^2H^4Br^2$, Aethylenjodid: $C^2H^4J^2$. Wegen der Fähigkeit, sich mit Chlor zu einer schweren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, dem Aethylenchlorid, zu vereinigen, hat das Aethylen den Namen ölbildendes Gas erhalten. Mit Brom- und Jodwasserstoff vereinigt sich das Aethylen allmälig zu Bromäthyl: C^2H^5Br, und Jodäthyl: C^2H^5J.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Aethylen von concentrirter Schwefelsäure nur langsam absorbirt, schneller dagegen bei 100° C. unter Bildung von Aethylschwefelsäure: $C^2H^5 . HSO^4$. Wird letztere Verbindung mit Wasser destillirt, so findet eine Regeneration des Aethylalkohols statt. Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure führen das Aethylen in Carbylsulfat oder Aethionsäureanhydrid: $C^2H^4S^2O^6$, über.

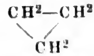
Wässerige unterchlorige und unterbromige Säure führen das Aethylen in Aethylenchlorhydrin: $C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$ (Siedepunkt 130 bis 131° C.), und Aethylenbromhydrin: $C^2H^4\begin{cases}Br\\OH\end{cases}$ (Siedepunkt 147° C.), über. Mit Untersalpetersäure vereinigt sich das Aethylen direct zu festem Aethylennitrit: $C^2H^4(NO^2)^2$ oder $[CH^2 . NO^3—CH . N . OH]$ (Schmelzp. 37,5° C.).

Leitet man das Aethylen in eine Lösung von Platinchlorür in Salzsäure, so wird es absorbirt unter Bildung von Aethylenplatinchlorür: $C^2H^4 . PtCl^2$. Letzteres liefert mit den Chloriden der Alkalimetalle krystallisirbare Doppelsalze, z. B.: $C^2H^4 . PtCl^2 + KCl + H^2O$.

Ein abgekühltes Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure oder rauchende Salpetersäure absorbiren Aethylen unter Bildung von öligem, nicht flüchtigem Aethylennitrat: $C^2H^4(NO^3)^2$, und von Oxalsäure. Durch Kaliumpermanganatlösung wird das Aethylen zunächst in Aethylenglycol: $C^2H^4(OH)^2$, verwandelt, welches dann weiter zu Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt wird.

Bei der Darstellung des Aethylens bilden sich stets neben der gasförmigen Verbindung C^2H^4 polymere Producte, welche theils flüssig — **Aetherol** —, theils fest — **Aetherin** — sind (vergl. Darstellung des Aethyläthers).

Das **Propylen**: C^3H^6, und das **Butylen**: C^4H^8, welche beide bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, finden sich ebenso wie das Aethylen in dem Leuchtgase und in den Producten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen. Zu ihrer Darstellung wird Propyljodid, bezw. Butyljodid mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Von dem Butylen: C^4H^8, sind drei Isomere bekannt.

Isomer mit dem Propylen ist das gasförmige **Trimethylen**: 
(vergl. S. 134), welches bei der Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid: $C^3H^6Br^2$, entsteht. Brom und Jodwasserstoffsäure, ebenso Kaliumpermanganat, wirken, zum Unterschiede vom Propylen, nur schwierig auf das Trimethylen ein.

Amylen: C^5H^{10}.

Moleculargewicht: 70.

(In 100 Thln., C: 85,71, H: 14,29.)

Syn.: *Amylenum*, Pentylen, Valeren, Isoamylen, Metamylen, Paraamylen.

Von den fünf, der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffen der Formel C^5H^{10} haben das sogenannte **Isoamylen** auf Vorschlag von **Snov** (1856), und in jüngster Zeit das sogenannte **Pental** (Trimethyläthylen) eine beschränkte arzneiliche Anwendung als Anästheticum gefunden.

a) Das **Isoamylen**, schlechtweg **Amylen genannt**, entsteht bei der Einwirkung wasserentziehender Agentien, wie Chlorzink oder concentrirte Schwefelsäure, auf Gährungsamylalkohol:

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{C^5H^{12}O} = \underset{\text{Amylen}}{C^5H^{10}} + \underset{\text{Wasser.}}{H^2O}$$

Darstellung. Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile sorgfältig gereinigten und entwässerten Gährungsamylalkohols vom Siedepunkte 130° C. und geschmolzenen und wieder zerkleinerten Chlorzinks werde in einer geräumigen Retorte, welche mit Kühlvorrichtung und Vorlage versehen ist, einige Tage sich selbst überlassen und alsdann im Sandbade der Destillation unterworfen. Das unter sorgfältiger Abkühlung gesammelte Destillat werde hierauf, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, im Wasserbade aus einer Retorte mit eingesenktem Thermometer rectificirt (vergl. Chloroform) und hierbei nur die zwischen 30 und 40° C. übergehenden Antheile aufgefangen.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben dargestellte Isoamylen bildet eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich ätherartig riechende, süsslich schmeckende, neutral reagirende Flüssigkeit, welche mit leuchtender Flamme brennt. Dasselbe siedet zwischen 30 und 40° C. und besitzt bei 15° ein specifisches Gewicht von 0,660 bis 0,670. In Wasser ist das Isoamylen fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Da der Gährungsamylalkohol im Wesentlichen aus Isopropyläthylalkohol: $\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CH^2.OH$, besteht, so sollte man erwarten, dass das daraus gebildete Amylen im Wesentlichen **Isopropyläthylen**: $\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH{=}CH^2$

(Siedep. 21,2° C.), enthalten müsse. Letzteres ist jedoch nicht der Fall, da dieser Kohlenwasserstoff bei seiner Bildung zum Theil eine Polymerisation, zum Theil eine Umlagerung zu Trimethyläthylen: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>C=CH-CH^3$ (Siedepunkt 38° C.) erfährt. Letzterer Kohlenwasserstoff bildet daher den Hauptbestandtheil des frisch bereiteten Fuselölamylens.

Ausser dem Trimethyläthylen scheint das sogenannte Isoamylen auch noch wechselnde Mengen von Isopropyläthylen (s. oben) und von Methyläthyläthylen: $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^5}{CH^3}>C=CH^2$ (Siedep. 31 bis 32°), zu enthalten.

Schon beim Aufbewahren, ebenso beim Schütteln mit wenig concentrirter Schwefelsäure, polymerisirt ein Theil der in dem Isoamylen enthaltenen Amylene, und geht in Diisoamylen: $(C^5H^{10})^2$ (Siedep. 156° C.), und Triisoamylen: $(C^5H^{10})^3$ (Siedep. 246° C.), über. Gegen Agentien verhält sich das Amylen ähnlich wie das Aethylen.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Amylens als Anästheticum ergiebt sich durch das specifische Gewicht, den Siedepunkt (nicht über 40° C.), die Flüchtigkeit und die neutrale Reaction (Schütteln mit Wasser).

b) Trimethyläthylen: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>C=CH-CH^3$, Pental, wird aus reinem tertiären Amylalkohol (Amylenhydrat) dargestellt. Zu diesem Zwecke bringt man in ein mit guter Kühlvorrichtung versehenes Destillirgefäss 3 Thle. krystallisirte Oxalsäure, erwärmt im Wasserbade auf 60 bis 90° und lässt alsdann durch einen Scheidetrichter einen dünnen, regelmässigen Strahl von reinem tertiären Amylalkohol zufliessen. Letzterer spaltet sich hierbei sofort in Wasser und Trimethyläthylen:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>C.OH-CH^2-CH^3 = H^2O + \genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>C=CH-CH^3,$$

welches in dem Maasse, wie der Amylalkohol nachfliesst, überdestillirt und den grössten Theil des Wassers mit sich führt. Obschon dieser Spaltungsprocess sich sehr lange realisiren lässt, ist es doch zweckmässig, die Oxalsäure zu erneuern, nachdem 25 bis 30 Thle. tertiärer Amylalkohol gespalten sind.

An Stelle der krystallisirten Oxalsäure kann auch wasserfreie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure oder Phosphorsäure von 60 bis 80 Proc. H^3PO^4 verwendet werden.

Das auf obige Weise erhaltene Trimethyläthylen wird von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, durch Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Eigenschaften. Das Trimethyläthylen bildet eine farblose, leicht bewegliche, mit leuchtender Flamme brennbare Flüssigkeit von eigenartigem, etwas an Senföl erinnerndem Geruche. Es siedet bei 38° C. und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,667 bei 15° C. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Durch wenig concentrirte Schwefelsäure wird es in höher siedende Polymerisationsproducte verwandelt. Beim Schütteln mit einem Gemische aus 2 Vol. H^2SO^4 und 1 Vol. H^2O wird es zu Amylschwefelsäure gelöst (s. Tert. Amylalkohol). Durch Untersalpetersäure wird das sorgfältig abgekühlte, zuvor in der doppelten Menge Eisessig gelöste Trimethyläthylen in Amylennitrit: $C^5H^{10}(NO^2)^2$ oder $(CH^3)^2=C(NO^3)-C(N.OH)-CH^3$, verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren aus Benzol oder Essigäther farblose, würfelförmige, bei 96 bis 97° C. schmelzende Krystalle bildet, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Die gleiche Verbindung resultirt, wenn man 11 ccm Trimethyläthylen mit 10 ccm Eisessig,

15 ccm Amylnitrit und 7,5 ccm Salpetersäure von 1,385 specif. Gew. unter Abkühlung vermischt.

Prüfung. Die Reinheit des Pentals ergiebt sich durch den Siedepunkt, das specifische Gewicht, die Flüchtigkeit und die neutrale Reaction.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Isomeren der kohlenstoffreicheren Alkylene sind bis jetzt nur wenige bekannt (s. S. 120).

Das Ceten: $C^{16}H^{32}$, welches sich bei der Destillation des Cetylalkohols und des Wallraths bildet, siedet bei 275°; das Ceroten: $C^{27}H^{54}$, welches bei der Destillation des chinesischen Wachses entsteht, ist eine krystallinische, bei 57 bis 58° C. schmelzende Substanz, ebenso das bei der Destillation des Bienenwachses auftretende Melen: $C^{30}H^{60}$, welches bei 67° C. schmilzt.

Ueber die Beziehungen der Olefine zu den Naphtenen s. S. 133.

Leuchtgas.

Unter Leuchtgas versteht man mit leuchtender Flamme brennbare Gasgemenge, welche bei der trockenen Destillation der Steinkohle, seltener des Holzes, der Harze, der Fette, der Petroleum- und Solarölrückstände erhalten werden. Die Zusammensetzung des Leuchtgases ist je nach der Natur des zur Bereitung verwendeten Materiales und je nach der Art und Weise der Darstellung qualitativ und quantitativ eine verschiedene. Seine Leuchtkraft verdankt das Leuchtgas zum Theil der Anwesenheit mehrerer mit hellleuchtender Flamme brennender Gase, wie dem Aethylen, Propylen, Butylen etc., zum Theil der Beimengung dampfförmiger, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Styrol, Naphtalin etc., welche ebenfalls bei der Verbrennung stark leuchten.

Steinkohlengas.

Geschichtliches. Die Beobachtung, dass beim Erhitzen von Steinkohlen in geschlossenen Gefässen brennbare Gase gebildet werden, ist schon von Clayton (1664) und Shirley (1667), später von Hales (1726), von Watson, Bischof von Landlaff (1767) und von Lord Dundonald (1796) gemacht worden. Die praktische Verwerthung dieser Beobachtung ist jedoch erst das Verdienst von William Murdoch, welcher im Jahre 1792 sein Haus in Redruth in Cornwall mit Steinkohlengas beleuchtete. Im Jahre 1803 wurde alsdann die Maschinenfabrik in Sobro bei Birmingham und 1805 eine Spinnerei in Manchester durch Steinkohlengas erleuchtet. Nachdem im Jahre 1813 zum Theil die Strassen Londons und im Jahre 1815 zum Theil auch die von Paris durch Gas erleuchtet worden waren, fand die Anwendung des Leuchtgases auch in anderen Städten allmälig Eingang. So erhielten

Berlin und Hannover im Jahre 1826, Dresden und Frankfurt a. M. im Jahre 1828 die erste Gasbeleuchtung.

Darstellung. Die Darstellung des rohen Leuchtgases geschieht durch trockene Destillation der Steinkohle in cylindrischen Retorten von Gusseisen oder gewöhnlich von feuerfestem Thon. Ausser gasförmigen Producten — Rohleuchtgas — erhält man hierbei ein wässeriges Destillat, welches Ammoniak, Cyanammonium, Ammoniumcarbonat, Rhodanammonium, Schwefelammonium etc. in Lösung enthält — Gaswasser oder Ammoniakwasser —, und ferner eine dicke, schwarze, theerartige, unangenehm riechende Flüssigkeit, den Steinkohlentheer. Als Rückstand verbleibt in den Retorten eine poröse, durch anorganische Bestandtheile mehr oder minder verunreinigte Kohle, der sogenannte Coaks oder Coke. Zur Trennung und weiteren Reinigung leitet man die aus den Gasretorten entweichenden flüchtigen Destillationsproducte durch aufsteigende Röhren in kleine Vorlagen, die eine Schicht Wasser enthalten, durch welche die heissen Gase hindurchstreichen müssen. Da eine jede Retorte mit einer solchen Vorlage in Verbindung steht, so sind gleichzeitig hierdurch die einzelnen Retorten von einander abgesperrt.

Aus den Vorlagen fliesst das verdichtete Gaswasser und der Theer durch besondere Röhren in die Theercisterne, während die gasförmigen Producte zur Abkühlung durch ein System auf- und absteigender Röhren nach den Reinigungsapparaten übergeführt werden. Um das in den Retorten gebildete Rohleuchtgas schnell aus denselben zu entfernen — bei längerem Verweilen tritt in Folge der Zersetzung des Aethylens in Kohle und Sumpfgas eine Verminderung der Leuchtkraft ein —, sind die Vorlagen mit einer Luftpumpe — Exhaustor — verbunden.

Aus dem Kühlröhrensysteme gelangt das Leuchtgas zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, Schwefelammoniums, Schwefelkohlenstoffs und des mechanisch mit fortgerissenen Theers in die mit Coaks, welcher beständig mit Wasser befeuchtet wird, gefüllten Waschapparate — Scrubbers —. Da jedoch in den Scrubbers letztere Verunreinigungen des Leuchtgases, besonders die schwefelhaltigen Verbindungen noch nicht vollständig entfernt werden, so leitet man das Gas zu diesem Zwecke noch über die sogenannte Laming'sche Masse, ein Gemisch aus gelöschtem Aetzkalk, Eisenvitriol und Sägespänen, welches durch 24stündiges Liegen an der Luft oxydirt worden ist, und von hieraus schliesslich in die zur Aufbewahrung bestimmten Gasometer.

100 kg guter deutscher Steinkohle liefern 22 bis 28 cbm Gas, 5 bis 6 kg Theer, 60 bis 70 kg Coaks und 6 bis 8 Proc. Ammoniakwasser von 2 bis 3 Proc. NH^3-Gehalt.

Die Zusammensetzung des aus Steinkohlen bereiteten, gegenwärtig am meisten zur künstlichen Beleuchtung benutzten Leuchtgases ist je nach der Beschaffenheit der verwendeten Steinkohle und dem Grade der Erhitzung derselben bei der Darstellung des Gases eine sehr verschiedene. Das specifische Gewicht desselben schwankt zwischen 0,4 und 0,5 (Luft = 1). Die Bestandtheile des gereinigten Steinkohlengases zerfallen in zwei Gruppen, nämlich in solche, welche angezündet mit hellleuchtender Flamme verbrennen, und in solche, die nur mit wenig oder gar nicht leuchtender Flamme verbrennen. Die wichtigsten Vertreter der ersten Gruppe, welche als schwere Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, sind Aethylen: C^2H^4, Propylen: C^3H^6, Butylen:

C^4H^8, Acetylen: C^2H^2, Allylen: C^3H^4, Butin: C^4H^6, Benzol: C^6H^6, Styrol: C^8H^8, und Naphtalin: $C^{10}H^8$, von denen jedoch nur Aethylen, Propylen, Butylen und Benzoldampf in beträchtlicherer Menge in dem Leuchtgase vorkommen. Zu der zweiten Gruppe der Leuchtgasbestandtheile — den verdünnenden Bestandtheilen — gehört das Sumpfgas: CH^4, der Wasserstoff: H, und das Kohlenoxyd: CO. Ausserdem enthält das gereinigte Steinkohlengas noch kleine Mengen von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf, Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, sowie bisweilen in mangelhaft gereinigtem Zustande auch von Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid und anderen Stoffen. Nachstehende Zusammenstellung mag die Zusammensetzung einiger Steinkohlengase illustriren:

	Londoner Leuchtgas (Frankland)		Heidelberger Leuchtgas (Landolt)			
Wasserstoff	35,94	50,05	39,30	41,04	44,00	41,37
Sumpfgas	41,99	32,87	40,56	40,71	38,40	38,30
Kohlenoxyd	10,07	12,89	4,95	7,64	5,73	5,56
Schwere Kohlenwasserstoffe	10,81	3,87	7,19	7,28	7,27	9,34
Stickstoff	—	—	8,00	2,75	4,23	5,43
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—
Kohlensäureanhydrid	1,19	0,32	—	0,58	0,37	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Prüfung. Das Leuchtgas sei frei von Schwefelwasserstoff (Prüfung mit Bleiacetatpapier oder Einleiten in Bleiacetatlösung) und enthalte nur sehr geringe Mengen von schwefelhaltigen Verbindungen (Schwefelkohlenstoff etc.). Zur Bestimmung des Gesammtschwefels wird das Leuchtgas mit der acht- bis zehnfachen Menge Luft verdünnt, durch ein glühendes, Platinschwamm enthaltendes Platinrohr geleitet, die bei der Verbrennung gebildete Schwefelsäure durch Kaliumcarbonat, welches sich in demselben Rohre befindet, absorbirt und schliesslich hierin bestimmt.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgase sauge man davon 5 bis 10 Liter mittelst eines als Aspirator wirkenden Gasometers langsam durch reine verdünnte Natronlauge, welche sich in zwei, mit einander in Verbindung stehenden Kölbchen oder Drechsel'schen Waschflaschen befindet. Nach Beendigung des Versuchs bringe man die Natronlauge in einen 100 ccm-Kolben, füge 10 ccm $^1/_{40}$-Normal-As^2O^3-Lösung (s. I. Thl. S. 221) zu, säure die Mischung mit Salzsäure an und fülle sie mit Wasser bis zur Marke auf. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen As^2S^3 filtrire man durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss, messe von dem Filtrat 50 ccm ab und bestimme den noch vorhandenen Gehalt an As^2O^3 durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung (nach Uebersättigung mit $NaHCO^3$, vergl.

I. anorg. Thl. S. 221 u. 222). Aus der Differenz an As^2O^3 ($\times 2$, da nur 50 ccm angewendet wurden) lässt sich dann leicht die Menge des H^2S berechnen:

$$As^2O^3 + 3\,H^2S = As^2S^3 + 3\,H^2O$$
$$(198) \; : \; (102)$$

Zur Bestimmung der Leuchtkraft des Leuchtgases dienen photometrische Messungen, bei denen als Vergleichseinheit eine Normalkerze zu Grunde gelegt wird. Die Photometer beruhen auf dem Princip, dass die Stärke der Erleuchtung oder die Lichtintensität sich umgekehrt verhält, wie das Quadrat der Entfernung von den Lichtquellen. Als Normalkerze dient eine aus Paraffin, vom Minimalerstarrungspunkte 55° C. gefertigte, 20 mm im Durchmesser haltende Kerze, von der sechs Stück 500 g wiegen. Die Höhe der Kerzenflamme muss 50 mm betragen. Das Licht von 1023 derartigen Kerzen entspricht dem von 1000 Normal-Wallrathkerzen, welche früher zu dem gleichen Zwecke im Gebrauche waren.

Das durch trockene Destillation des Holzes bereitete Leuchtgas — Holzgas — besitzt eine ähnliche Zusammensetzung, wie das Steinkohlengas. Dasselbe enthält jedoch weder Ammoniak, noch Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff oder andere Schwefelverbindungen, dagegen sind in dem Holzgase ausser Kohlenoxyd und Wasserstoff Homologe des Sumpfgases (10 bis 30 Proc.) und des Aethylens (7 bis 10 Proc.) vorhanden.

Das aus Braunkohlentheerölen oder aus Erdölrückständen durch starke Erhitzung in Retorten, in welche diese Materialien in einem dünnen Strahle einfliessen, dargestellte Oelgas enthält ausser Wasserstoff und Kohlenoxyd 18 bis 22 Proc. Aethylen und dessen Homologe, sowie 50 bis 80 Proc. Sumpfgas und dessen Homologe.

Das bei der Fabrikation des Leuchtgases aus Steinkohlen als Nebenproduct gewonnene Gas- oder Ammoniakwasser verdankt seinen Gehalt an Ammoniak und Ammoniumverbindungen dem Stickstoffgehalte der angewendeten Steinkohlen. Dasselbe enthält, wie bereits erwähnt, neben freiem Ammoniak besonders Ammoniumcarbonat, ferner Schwefelammonium, Rhodanammonium, Cyanammonium, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumsulfat und Chlorammonium. Das Gaswasser bildet in Folge dieses Gehaltes an Ammoniumverbindungen die Hauptquelle der im Handel befindlichen Ammoniakpräparate.

Der Gas- oder Steinkohlentheer (specif. Gewicht 1,12 bis 1,15) enthält zahlreiche aromatische Kohlenwasserstoffe, Carbolsäure, Anilin und andere sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen (s. unter Benzol), zu deren Darstellung er im ausgedehnten Maasse Verwendung findet.

Der Steinkohlentheer ist eine braunschwarze bis schwarze, dickflüssige Masse von eigenthümlichem, stark empyreumatischem Geruche und von alkalischer Reaction. An Wasser giebt der Steinkohlentheer nur wenig Lösliches ab, dagegen löst er sich zum grossen Theil in Alkohol, Aether, Petroleumbenzin, Terpentinöl etc.

Der Steinkohlentheer findet unter dem Namen *Pix lithanthracis*, *Oleum lithantracis*, Coaltar, eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

---

3. Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe: C^nH^{2n-2}.

(Acetylene.)

Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, so benannt nach dem Anfangsgliede derselben, dem Acetylen, unterscheiden sich von den entsprechenden der Sumpfgasreihe durch einen Mindergehalt an vier, von denen der Aethylenreihe durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff:

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & CH^2 & CH \\ | & \| & ||| \\ CH^3 & CH^2 & CH \\ \text{Aethan} & \text{Aethylen} & \text{Acetylen.} \end{array}$$

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe enthalten in Folge dessen entweder zwei durch dreifache Bindung zusammengehaltene Kohlenstoffatome, oder zweimal zwei Kohlenstoffatome, welche je durch eine doppelte Bindung mit einander vereinigt sind (vergl. S. 78). Die Zusammensetzung sämmtlicher Acetylene entspricht der allgemeinen Formel C^nH^{2n-2}.

Die Acetylene vereinigen sich ebenso wie die Alkylene direct durch Addition mit den Halogenen und den Halogenwasserstoffsäuren, und zwar nehmen sie zunächst ein Molecül derselben auf und gehen so unter Aufhebung von einer der vorhandenen mehrfachen Kohlenstoffbindungen in Alkylenabkömmlinge über, welche sich dann ihrerseits nochmals mit einem Molecüle obiger Körper vereinigen können. Die schliesslich durch Addition zweier Molecüle Halogen oder Halogenwasserstoff entstandenen Verbindungen gehören der Gruppe der Fettkörper an, da in denselben sämmtliche Kohlenstoffatome nur noch in einfacher Bindung vorhanden sind, z. B.:

$$\begin{array}{cccc} CH & & & CHBr \\ ||| & + & 2\,Br = & \| \\ CH & & & CHBr \\ \text{Acetylen} & & \text{Brom} & \text{Acetylendibromid oder} \\ & & & \text{Dibromäthylen} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} CHBr & & & CHBr^2 \\ \| & + & 2\,Br = & | \\ CHBr & & & CHBr^2 \\ \text{Acetylendibromid} & & \text{Brom} & \text{Acetylentetrabromid oder} \\ & & & \text{Tetrabromäthan} \end{array}$$

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2\,HBr = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CHBr^2 \end{matrix}$$

Acetylen Bromwasserstoff Dibromäthan.

Sehr charakteristisch für das Acetylen und seine Homologen, welche die dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome am Ende der Kette enthalten, sind ferner die **explosiven Metallderivate** (s. unter Acetylen). Die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, welche keine dreifache, dagegen zweimal eine doppelte Bindung enthalten, scheinen keine Metallderivate zu liefern.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Acetylene unter Bildung von Additionsproducten (s. Acetylen). Kaliumpermanganat und Chromsäure wirken oxydirend darauf ein. Unter dem Einfluss von hoher Temperatur oder von wenig Schwefelsäure polymerisiren einige Acetylene (Acetylen zu Benzol, Allylen zu Mesitylen).

Wasserstoff führt im *statu nascendi*, namentlich bei Gegenwart von Platinmohr, die Acetylenkohlenwasserstoffe zunächst in Olefine und alsdann in Ethane über. Wasser verbindet sich direct mit den Acetylenen, bei Gegenwart von Quecksilberbromid oder von Quecksilberchlorid. So liefert Acetylen: C^2H^2, Acetaldehyd: C^2H^4O; Allylen: C^3H^4, Aceton: C^3H^6O.

Vorkommen und Bildung der Acetylene. Einige Vertreter der Gruppe der Acetylene — das Acetylen: C^2H^2, das Allylen: C^3H^4, und das Crotonylen: C^4H^6, — finden sich unter den Producten der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, und bilden daher Bestandtheile des Leuchtgases. Sehr kleine Mengen von Acetylenen scheinen auch in dem Erdöle von **Baku** vorzukommen.

Künstlich lassen sich die Acetylene darstellen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die Dibromadditionsproducte oder auf die Monobromsubstitutionsproducte der Alkylene, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2\,KBr + 2\,H^2O$$

Aethylenbromid Kaliumhydroxyd Acetylen Bromkalium Wasser

$$\begin{matrix} CH^2 \\ || \\ CHBr \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + KBr + H^2O$$

Monobromäthylen Kaliumhydroxyd Acetylen Bromkalium Wasser.

Auch aus den Säuren der Fumarsäurereihe lassen sich durch Elektrolyse Acetylene erhalten, z. B.:

$$\begin{matrix} CH-CO.OH \\ || \\ CH-CO.OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2\,CO^2 + 2\,H$$

Fumarsäure Acetylen Kohlensäureanhydrid Wasserstoff.

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe: C^nH^{2n-2}.
(Acetylene.)

		Schmelzpunkt	Siedepunkt			Schmelzpunkt	Siedepunkt
C^2H^2	Acetylen	Gas	—	C^6H^{10}	Diallyl	—	59°
C^3H^4	Allylen	—	—	C^6H^{10}	Hexoylen	—	80°
C^3H^4	Allen	—	—	C^7H^{12}	N. Heptin	—	107°
C^4H^6	Crotonylen	—	28°	C^8H^{14}	Conylen	—	126°
C^4H^6	Butin	—	?	—	—	—	—
C^4H^6	Aethylacetylen	—	18°	$C^{10}H^{18}$	Hydrocamphen	120°	160°
C^4H^6	Kautschin	—	14,5°	$C^{10}H^{18}$	Terpendihydrür	—	165°
C^5H^8	Valerylen	—	45°	$C^{10}H^{18}$	Menthen	—	163°
C^5H^8	Piperylen	—	42°				
C^5H^8	Isopren	—	38°				

Acetylen: C^2H^2, oder $CH \equiv CH$.

Moleculargewicht: 26.

(In 100 Thln.: C: 92,31; H: 7,69.)

Das Acetylen ist von E. Davy im Jahre 1830 entdeckt, jedoch erst von Bertholet im Jahre 1860 näher untersucht worden.

Das Acetylen ist ein Bestandtheil des Leuchtgases (0,06 Proc.). Dasselbe bildet sich ferner bei der unvollkommenen Verbrennung vieler flüchtiger, organischer Körper (z. B. in der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsen'schen Brenners).

Das Acetylen ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher durch directe Vereinigung seiner Elemente dargestellt werden kann. Zu diesem Zwecke lässt man in einer Wasserstoffatmosphäre den elektrischen Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden wirken. Acetylen entsteht ferner bei der Einwirkung von Hitze auf Aethylen und auf Sumpfgas, bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Aethylenbromid und auf Monobromäthylen (s. oben), bei der Elektrolyse der Alkalisalze der Fumarsäure und der Maleïnsäure etc.

Sehr glatt wird das Acetylen in reichlicher Menge erhalten, wenn man auf rohes Kohlenstoffbaryum: BaC^2, tropfenweise Wasser fliessen lässt:

$$BaC^2 + 2H^2O = C^2H^2 + Ba(OH)^2.$$

Zur Darstellung des rohen Kohlenstoffbaryums wird ein inniges Gemisch aus 26 Thln. Baryumcarbonat, 10,5 Thln. Magnesiumpulver und 4 Thln. frisch ausgeglühter Retortenkohle in einer eisernen, etwa 700 ccm fassenden Flasche bis zur Hellrothgluth erhitzt. Sobald (nach etwa vier Minuten) die von Funkensprühen begleitete heftige Reaction eingetreten ist, verschliesst man die Flasche und lässt sie durch Aufgiessen von Wasser möglichst rasch erkalten. Die hierdurch resultirende graue Masse enthält 38 Proc. BaC^2 (L. Maquenne).

Das Acetylen ist ein farbloses, unangenehm riechendes, giftiges Gas, welches mit stark leuchtender, russender Flamme brennt. Unter einem Druck von 48 Atmosphären verwandelt es sich bei + 1° C. in eine Flüssigkeit. Der Geruch nach Acetylen tritt auf, wenn die Flamme des Bunsen'schen Brenners zurückschlägt und an der unteren Oeffnung weiterbrennt. Das specifische Gewicht des Acetylens beträgt 0,92 (Luft = 1). Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ein gleiches, Alkohol das sechsfache Volum Acetylen auf. Ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt Acetylen in grosser Menge, unter Abscheidung eines rothen, sehr explosiven Niederschlages von Acetylenkupfer: $C^2H^2 . Cu^2O$ ($C^2HCu-Cu . OH$; $C^2Cu^2 + H^2O$), aus dem durch Salzsäure reines Acetylen wieder abgeschieden werden kann. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird durch Acetylen weisses, leicht grau werdendes Acetylensilber: $C^2H^2 . Ag^2O$ (C^2HAg, $AgOH$; $C^2Ag^2 + H^2O$), abgeschieden. Nascirender Wasserstoff führt das Acetylen, bei der Einwirkung auf obige Kupferverbindung, in Aethylen über.

Leitet man Acetylen über erhitztes Kalium oder Natrium, so entsteht, unter Freiwerden von Wasserstoff, Acetylenkalium: C^2HK und C^2K^2, bez. Acetylennatrium: C^2HNa und C^2Na^2, Verbindungen, die durch Wasser mit Heftigkeit in Aetzalkali und Acetylen zerlegt werden.

Beim Zusammentreffen mit Chlor verpufft das Acetylen. Brom führt dasselbe in flüssiges Acetylendi- und tetrabromid: $C^2H^2Br^2$ und $C^2H^2Br^4$, über, Jod bildet bei 100° festes Acetylendijodid: $C^2H^2J^2$. Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Acetylen langsam zu Vinylschwefelsäure: $C^2H^3 . HSO^4$, welche beim Kochen mit Wasser Acetaldehyd und Schwefelsäure liefert. Bromwasserstoff verbindet sich mit dem Acetylen zu Aethylidenbromid: $C^2H^4Br^2$, Jodwasserstoff zu Monojodäthylen: C^2H^3J, und zu Aethylidenjodid: $C^2H^4J^2$.

Die Homologen des Acetylens, welche der Mehrzahl nach bis jetzt nur wenig untersucht sind, haben meist kaum ein praktisches Interesse. Von den gasförmigen Verbindungen C^3H^4 kommt das Allylen: $CH^3-C\equiv CH$, im Leuchtgas und im Benzolvorlauf vor; das Allen: $CH^2=C=CH^2$, entsteht bei der Elektrolyse des itaconsauren Kaliums. Das Crotonylen: $CH^3-C\equiv C-CH^3$, entsteht beim Erhitzen von Pseudobutylenbromid mit alkoholischer Kalilauge. Das Aethylacetylen: $C^2H^5-C\equiv CH$, ist im Benzolvorlauf, das Butin (Erythren, Pyrrolylen): $CH^2=CH-CH=CH^2$, im Leuchtgase enthalten. Mit Crotonylen, Aethylacetylen und Butin isomer ist das bei der trockenen Destillation des Kautschuks gebildete, bei 14,5° C. siedende Kautschin.

Mit dem Valerylen: C^5H^8, ist isomer das aus dem Piperin (s. dort) darstellbare Piperylen (Siedep. 42° C.) und das durch trockene Destillation von Kautschuk und Guttapercha gebildete Isopren (Siedep. 37 bis 38° C.). Letzterer Kohlenwasserstoff steht zu den Terpenen, in welche er durch Polymerisation übergeht, in naher Beziehung.

Das Conylen: C^8H^{14}, aus Nitrosoconiin und P^2O^5 oder durch Destillation von Trimethylconiin gebildet, siedet bei 126° C. Specifisches Gewicht: 0,76 bei 15° C. Das Campholen: C^9H^{16}, entsteht aus Campholsäure und P^2O^5 oder durch Destillation von campholsaurem Calcium mit Natronkalk; Siedep. 136° C. Ein damit isomeres Campholen (Siedep. 127° C.) wird durch Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure auf 200° erzeugt.

Das Camphin: $C^{10}H^{18}$, entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Borneolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, oder auf Campherchlorid: $C^{10}H^{16}Cl^2$; stearinartige, sublimirbare Masse vom Siedepunkt 157 bis 158° C. Damit identisch ist viel-

leicht das bei 120° C. schmelzende, bei 159 bis 160° C. siedende krystallinische Hydrocamphen: $C^{10}H^{18}$, durch Einwirkung von Natrium auf festes, salzsaures Terpentinöl gebildet. Damit isomer ist das flüssige Menthen: $C^{10}H^{18}$, aus Menthol und P^2O^5 oder H^2SO^4 darstellbar; Siedep. 163° C., specif. Gewicht 0,8073 bei 20° C.

Von der Mehrzahl der im Vorstehenden verzeichneten kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe der Formel C^nH^{2n-2} ist es noch zweifelhaft, ob sie wirklich der Reihe der Acetylene angehören.

Isomer mit den kohlenstoffreicheren Acetylenen sind die der aromatischen Gruppe angehörenden, im Harzöl vorkommenden Kohlenwasserstoffe Tetrahydrotoluol: C^7H^{12}, Tetrahydroxylol: C^8H^{14}, Tetrahydromesitylen: C^9H^{16}, etc.

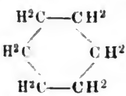
4. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-4} und C^nH^{2n-6}.

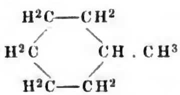
Zu den Kohlenwasserstoffen der Formel C^nH^{2n-4} gehört das Vallylen: C^5H^6, aus Valerylendibromid: $C^5H^{10}Br^2$, und alkoholischer Kalilauge darstellbar, Siedep. 50° C., sowie das Diallylen: C^6H^8, Siedep. 70° C.

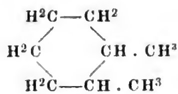
Zu den Kohlenwasserstoffen der Formel C^nH^{2n-6} mit offener Kohlenstoffkette gehört das gasförmige Diacetylen: C^4H^2, und das Dipropargyl: C^6H^6, Siedep. 85° C., specif. Gewicht 0,81 bei 18° C. Zur Darstellung des Dipropargyls führt man Diallyl: C^6H^{10} (aus Jodallyl und Natrium bereitet) durch Einwirkung von Brom in das bei 63° schmelzende Tetrabromid: $C^6H^{10}Br^4$, über, destillirt letzteres mit Kalihydrat und kocht endlich das hierbei gebildete Dibromdiallyl: $C^6H^8Br^2$, längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge. Farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche durch Brom in das bei 141° schmelzende, in Tafeln krystallisirende Dipropargyloctobromid: $C^6H^6Br^8$, verwandelt wird.

5. Naphtene: C^nH^{2n}.

Als Naphtene bezeichnet man Kohlenwasserstoffe mit sechs und mehr Atomen Kohlenstoff, von denen sich sechs in einfacher, aber ringförmiger Bindung befinden:


Hexanaphten

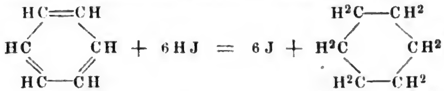

Heptanaphten


Octonaphten.

Diese, mit den Olefinen (s. S. 78) isomeren, der Formel C^nH^{2n} entsprechend, gleichprocentisch (C: 85,71; H: 14,29) zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe stehen in der Mitte zwischen den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Sie sind identisch mit den hexahydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen, d. h. den aromatischen Kohlenwasserstoffen,

welche durch Addition von sechs Atomen Wasserstoff die doppelten Bindungen des Benzolkerns verloren haben. Die Naphtene enthalten daher sechs Atome Kohlenstoff in einfacher, aber ringförmiger Bindung. Als einfachster Repräsentant der Naphtene ist das Hexanaphten (Hexahydrobenzol, Hexamethylen): C^6H^{12}, zu betrachten.

Die Naphtene, welche sich in dem Harzöle, dem galizischen Petroleum und in besonders reichlicher Menge in dem kaukasischen Erdöl vorfinden, werden künstlich erhalten durch Erhitzen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit concentrirtester Jodwasserstoffsäure auf 280°, z. B.:

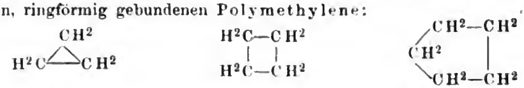


Benzol Hexahydrobenzol.

Die Rückverwandlung der Naphtene in aromatische Kohlenwasserstoffe ist nur schwierig, z. B. beim Leiten durch glühende Röhren, realisirbar.

Die Naphtene bilden farblose, an der Luft sich nicht verändernde, optisch inactive, ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeiten von schwachem erdölartigen Geruche. Sie besitzen ein beträchtlich höheres specifisches Gewicht als die entsprechenden Olefine. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie, zum Unterschiede von den Olefinen, nicht gelöst; rauchende Schwefelsäure, im grossen Ueberschuss angewendet, erzeugt allmälig Sulfosäuren der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Halogene wirken auf die Naphtene, abweichend von den Olefinen, nicht addirend, sondern substituirend ein. Von einem Gemische aus Schwefelsäure und Salpetersäure werden die Naphtene in der Kälte kaum angegriffen, in der Wärme entstehen aromatische Nitroverbindungen in geringer Menge; die Hauptmenge zerfällt vollständig in CO^2 und H^2O. Alkalische Kaliumpermanganatlösung wirkt in der Kälte kaum auf die Naphtene ein, in der Wärme findet meist vollständige Zersetzung statt.

Als Vorstufen der Naphtene können die mit den Olefinen ebenfalls isomeren, ringförmig gebundenen Polymethylene:



Trimethylen Tetramethylen Pentamethylen,

betrachtet werden.

Ueber das Trimethylen: C^3H^6, siehe S. 123. Das Tetramethylen: C^4H^8, ist bisher nur in seinen Derivaten bekannt. Das Pentamethylen: C^5H^{10}, ist eine bei 50 bis 51° siedende Flüssigkeit, welche aus dem Keton der Adipinsäure (s. dort) dargestellt wird. Das Hexamethylen: C^6H^{12}, welches bei 69° C. siedet, ist, wie oben erörtert, das Anfangsglied der Naphtenreihe. Ueber weitere Naphtene s. S. 107.

b) Halogenabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und der Aethylenreihe.

Die Halogensubstitutionsproducte der Ethane entstehen, wie bereits S. 79 erwähnt, zum Theil bei der directen Einwirkung der Halogene auf dieselben, z. B.:

C^2H^6	+	$2Cl$	=	C^2H^5Cl	+	HCl
Aethan		Chlor		Monochloräthan		Chlorwasserstoff.

Da diese Darstellungsweise sich jedoch nur auf die Gewinnung der Chlorüre und Bromüre erstreckt und auch hierbei, wenigstens bei den kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, meist ein Gemenge von mehreren Substitutionsproducten gebildet wird, so findet sie nur selten eine praktische Anwendung.

Zur Darstellung der Monohalogensubstitutionsproducte der Ethane oder der Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale, Halogenalkyle, geht man gewöhnlich aus von den einatomigen Alkoholen. Letztere werden in jene Producte übergeführt durch Einwirkung gasförmigen Halogenwasserstoffs, besonders in der Wärme, oder noch leichter durch die Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors, z. B.:

$CH^3.OH$	+	HCl	=	CH^3Cl	+	H^2O
Methylalkohol		Chlorwasserstoff		Chlormethyl		Wasser
$C^2H^5.OH$	+	HBr	=	C^2H^5Br	+	H^2O
Aethylalkohol		Bromwasserstoff		Bromäthyl		Wasser
$3C^3H^7.OH$	+	PJ^3	=	$3C^3H^7J$	+	H^3PO^3
Propylalkohol		Phosphorjodür		Jodpropyl		Phosphorige Säure.

Die Halogenalkyle entstehen auch durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf die Olefine. Das Halogenatom tritt hierbei stets an das Kohlenstoffatom, an welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden sind, z. B.:

$$CH^3{-}CH{=}CH^2 + HJ = CH^3{-}CHJ{-}CH^3$$

Propylen — Isopropyljodid.

Die Dihalogensubstitutionsproducte der Ethane oder die Halogenverbindungen der zweiwerthigen Alkohol-

radicale sind, wie bereits S. 117 erwähnt, zum Theil identisch, zum Theil isomer mit den Halogenadditionsproducten der Alkylene. Behufs Darstellung dieser Verbindungen unterwirft man gewöhnlich die Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale einer weiteren Einwirkung der Halogene, oder man lässt letztere auf die Alkylene einwirken, z. B.:

$$\underset{\text{Chlormethyl}}{CH^3Cl} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Methylenchlorid}}{CH^2Cl^2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl}$$

$$\underset{\text{Aethylen}}{C^2H^4} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Aethylenchlorid.}}{C^2H^4Cl^2}$$

Eine andere Bereitungsweise der Dihalogensubstitutionsproducte der Ethane besteht darin, dass man die Aldehyde einbasischer Säuren oder die Ketone mit Phosphorpentachlorid in Reaction bringt, z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\COH\end{matrix}} + \underset{\text{Phosphorpentachlorid}}{PCl^5} = \underset{\text{Aethylidenchlorid}}{\begin{matrix}CH^3\\|\\CHCl^2\end{matrix}} + \underset{\text{Phosphoroxychlorid}}{POCl^3}$$

$$\underset{\text{Aceton}}{CH^3{-}CO{-}CH^3} + PCl^5 = \underset{\text{Dichlorpropan.}}{CH^3{-}CCl^2{-}CH^3} + POCl^3$$

Die hierbei entstehenden Producte werden durch fractionirte Destillation von einander getrennt.

Die Tri- und Mehrsubstitutionsproducte der Ethane werden zum Theil durch directe Einwirkung der Halogene auf die Ethane oder auf deren Mono- oder Dihalogensubstitutionsproducte, unter Mitwirkung der Wärme und des Sonnenlichtes, dargestellt, zum Theil werden sie auf Umwegen, mittelst complicirterer Processe, gebildet.

Die Halogensubstitutionsproducte der Ethane sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig etc. Nur wenige dieser Verbindungen sind gasförmig (CH^3Cl, C^2H^5Cl, CH^3Br), die Mehrzahl derselben ist flüssig, die kohlenstoffreichen sind (z. B. $C^{16}H^{31}J$) fest. Den höheren Siedepunkt und das höhere specifische Gewicht besitzen je die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen:

	C^2H^5Cl	C^2H^5Br	C^2H^5J
Siedepunkt:	12° C.	38,5° C.	72° C.
Specif. Gewicht:	0,9176 bei 8°	1,4735 bei 15°	1,944 bei 14,5°.

Die Brennbarkeit (mit grüngesäumter Flamme) dieser Verbindungen vermindert sich in dem Maasse, wie der Halogengehalt derselben steigt. Alkoholische Silbernitratlösung wirkt in der Kälte nur auf die Jodverbindungen, unter Abscheidung von Jodsilber, ein; die Bromide werden hierdurch erst in der Siedehitze, die Chloride auch hierbei nicht zersetzt. Auch in dem Verhalten gegen andere Agentien zeigen sich die Jodide am reactionsfähigsten, dann folgen die Bromide und endlich die Chloride.

Die Jodverbindungen nehmen bei der Aufbewahrung, in Folge einer geringen Jodabscheidung, eine bräunliche Farbe an. Durch Wasserstoff

im *statu nascendi* werden alle Halogensubstitutionsproducte der Ethane wieder in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Halogensubstitutionsproducte des Methans.

Wie bereits S. 79 ff. erwähnt, lässt sich in dem Sumpfgase oder Methan: CH^4, ein Wasserstoffatom nach dem anderen direct durch Chlor substituiren. Es entstehen auf diese Weise folgende substituirte Methane:

CH^3Cl: Monochlormethan oder Chlormethyl,
CH^2Cl^2: Dichlormethan oder Methylenchlorid,
$CHCl^3$: Trichlormethan oder Chloroform,
CCl^4: Tetrachlormethan oder Vierfach-Chlorkohlenstoff.

Monochlormethan: CH^3Cl.

Moleculargewicht: 50,5.
(In 100 Theilen, C: 23,76; H: 5,94; Cl: 70,30.)

Syn.: Chlormethyl, Methylchlorid, Methylchlorür.

Obschon das Monochlormethan bei der directen Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas gebildet wird, so findet diese Darstellungsweise doch kaum eine praktische Verwendung, da bei Ausführung derselben auch gleichzeitig Di-, Tri- und Tetrachlormethan in grösserer oder geringerer Menge erzeugt werden.

Das Monochlormethan wird daher gewöhnlich bereitet durch Erwärmen von 1 Thl. Methylalkohol mit 2 Thln. Chlornatrium und 3 Thln. englischer Schwefelsäure oder durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine siedende Lösung von 1 Thle. geschmolzenen Chlorzinks in 2 Thln. Methylalkohol. Das auf die eine oder die andere Weise gebildete Chlormethyl ist zunächst durch Einleiten in Wasser oder in verdünnte Natronlauge zu entsäuern und dann durch Leiten in Schwefelsäure oder über Chlorcalcium zu trocknen.

Im Grossen wird das Chlormethyl durch mehrstündiges Erhitzen von Methylalkohol mit starker roher Salzsäure, mit und ohne Zusatz von Chlorzink, in verschlossenen Gefässen (Autoclaven) auf 100° C. dargestellt. In Frankreich wird das Monochlormethan technisch als Nebenproduct bei der Verarbeitung der Melasseschlempe, nach dem Verfahren von C. Vincent, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird die eingedampfte Melasseschlempe der trockenen Destillation unterworfen. Der hierbei verbleibende kohlige Rückstand dient zur Pottaschebereitung, während das wässerige Destillat, welches neben gasförmigen und theerartigen Producten gewonnen wird, zur Dartellung von Methylalkohol, Chlormethyl und Ammoniaksalzen Verwendung findet. Nachdem aus dem mit Salzsäure neutralisirten wässerigen Destillate der Methylalkohol durch Abdestilliren, das Chlorammonium durch Auskrystallisiren abgeschieden ist, werden die an salzsaurem Trimethylamin reichen Mutterlaugen eingedampft und allmälig in geeigneten Apparaten auf 350° erhitzt. Das nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Trimethylamin}}{N(CH^3)^3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{4\,HCl} = \underset{\text{Chlormethyl}}{3\,CH^3Cl} + \underset{\text{Chlorammonium}}{NH^4Cl}$$

gebildete Chlormethyl wird alsdann mit Wasser gewaschen, hierauf getrocknet und schliesslich mit Hülfe einer Saug- und Druckpumpe zu einer

Flüssigkeit verdichtet, die in starkwandigen Metallgefässen aufbewahrt und versendet wird.

Eigenschaften. Das Monochlormethan bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, ätherartig riechendes, süsslich schmeckendes, mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, welches durch Druck oder durch starke Abkühlung zu einer farblosen, leicht beweglichen, bei — 23° C. siedenden Flüssigkeit verdichtet wird. 1 Vol. Wasser löst 4 Vol.; 1 Vol. absoluter Alkohol 35 Vol. CH^3Cl.

Das verflüssigte Chlormethyl fand zeitweilig zur künstlichen Eisbereitung und zur Darstellung methylirter Theerfarben Verwendung. Das als Anästheticum empfohlene Compound liquid-Richardson ist eine gesättigte Lösung von CH^3Cl in Chloroform.

Dichlormethan: CH^2Cl^2.

Moleculargewicht: 85.

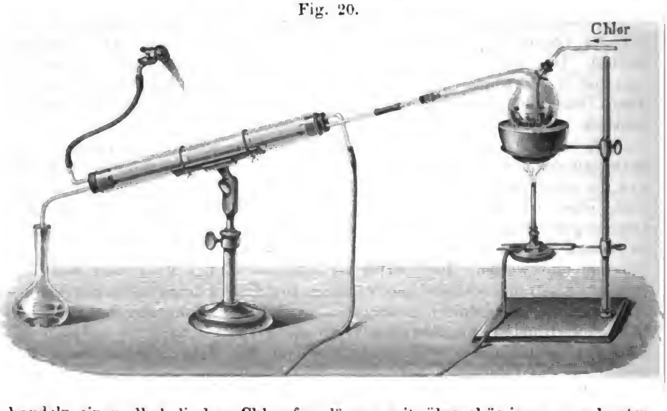
(In 100 Theilen, C: 14,12; H: 2,35; Cl: 83,53.)

Syn.: *Methylenum bichloratum*, *Methylenum chloratum*, Methylenchlorid, Methylenchlorür, Methenchlorid, einfach gechlortes Methylchlorür.

Geschichtliches. Das Methylenchlorid ist im Jahre 1840 von Regnault entdeckt und im Jahre 1867 von Richardson als Anästheticum empfohlen worden.

Das Methylenchlorid entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Methan, auf Monochlormethan, auf Jodmethyl und auf Methylenjodid, ebenso beim Be-

Fig. 20.



handeln einer alkoholischen Chloroformlösung mit überschüssigem gepulverten Zink, unter Zusatz von etwas Ammoniak, oder mit Zink und Salzsäure (Zink, übergossen mit 1 Vol. $CHCl^3$, 2 bis 3 Vol. Alkohol, allmälig mit Salzsäure versetzt).

Darstellung. In eine tubulirte, mit guter Kühlvorrichtung verbundene Retorte (Fig. 20) bringe man ein beliebiges Quantum von Methylenjodid (über

dessen Bereitung s. dort), bedecke letzteres mit einer dünnen Schicht Wasser, und leite durch den Tubus der Retorte einen langsamen Chlorstrom in das auf etwa 40° erwärmte Jodid ein. Das gebildete Methylenchlorid:

CH^2J^2	+	2 Cl	=	CH^2Cl^2	+	2 J
Methylenjodid		Chlor		Methylenchlorid		Jod

geht hierbei vermöge seiner grossen Flüchtigkeit in die gut zu kühlende Vorlage über, während sich in der Retorte Jod abscheidet.

Das so gewonnene Destillat werde zur Reinigung zunächst wiederholt mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) geschüttelt, alsdann mit Chlorcalcium vollständig entwässert, schliesslich im Wasserbade rectificirt (verg. Fig. 21 auf S. 147) und hierbei nur die zwischen 40 bis 41° übergehenden Antheile zum Gebrauche als Anästheticum gesammelt.

Eigenschaften. Das Methylenchlorid ist eine farblose, chloroformartig riechende, mit grün gesäumter Flamme brennende Flüssigkeit, welche bei 40 bis 41° C. siedet. Das specifische Gewicht desselben beträgt 1,351 bei 15° C. In Wasser ist das Methylenchlorid fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Unter der Einwirkung von Luft und Licht erleidet das Methylenchlorid, ähnlich wie das Chloroform, eine Zersetzung. Ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. Alkohol verzögert dieselbe.

Das im Handel befindliche Richardson'sche Methylenchlorid besteht im Wesentlichen aus Chloroform; dasselbe giebt daher die Isonitrilreaction (s. unter Chloroform), ferner liegt der Siedepunkt dieses entwässerten und von Alkohol befreiten Präparates zwischen 57 und 58° C., und hat dasselbe bei 13° ein specifisches Gewicht von 1,379 und mehr.

Prüfung. Die Reinheit des Methylenchlorids ergiebt sich durch den Siedepunkt, das specifische Gewicht und das unter Chloroform angegebene Verhalten gegen Lackmuslösung, Silberlösung und Jodkaliumlösung. Ueber die Prüfung auf Chloroform s. Aethylenchlorid.

Schüttelt man das Methylenchlorid mit einem gleichen Volum reiner, concentrirter Schwefelsäure, so färbe sich letztere nach einer Stunde nicht oder doch nur schwach gelblich.

Das Methylenchlorid, welches eine beschränkte Anwendung als Anästheticum findet, werde im Dunkeln in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Trichlormethan, $CHCl^3$.

Moleculargewicht: 119,5.

(In 100 Theilen, C: 10,04; H: 0,84; Cl: 89,12.)

Syn.: *Chloroformium, Formylum trichloratum*, Chloroform, Formyltrichlorid.

Geschichtliches. Das Chloroform ist im Jahre 1831 gleichzeitig von Liebig und von Soubeiran entdeckt worden. Liebig erhielt dasselbe bei der Einwirkung von Aetzkali auf Chloral, Soubeiran bei der Destillation von Chlorkalk und Weingeist. Die Zusammensetzung des Chloroforms wurde erst im Jahre 1834 durch Dumas ermittelt.

Die Einführung des Chloroforms in den Arzneischatz ist das Verdienst von Simpson, welcher dasselbe im Jahre 1847 als Anästheticum

anwandte. Der Name Chloroform ist abgeleitet von *Formylum trichloratum*: Formyltrichlorid, einer Bezeichnung, welche auf der Annahme des dreiwerthigen Radicales Formyl: CH, basirt.

Das Chloroform entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Methan, Monochlormethan, Dichlormethan und auf Methylalkohol, ferner bei der Destillation von Aethylalkohol, Aceton, essigsauren Salzen, Terpentinöl und mehreren anderen organischen Verbindungen (Methylalkohol?) mit Chlorkalk, sowie bei der Zersetzung des Chlorals mit Kali- oder Natronlauge.

Je nach der Darstellungsweise unterscheidet man im Handel Alkoholchloroform (Acetonchloroform) und Chloralchloroform, welche im reinen Zustande jedoch sowohl chemisch, als auch physiologisch in jeder Beziehung identisch und daher gleichwerthig für die arzneiliche Anwendung sind. Aehnliches gilt auch für das durch Krystallisation gereinigte „Chloroform-Pictet" und für das Salicylid-Chloroform (s. unten).

Darstellung. Das Chloroform wird gewöhnlich nur in chemischen Fabriken, höchst selten im pharmaceutischen Laboratorium dargestellt.

a) Aus Alkohol. 20 Thle. Chlorkalk, mit einem Gehalte von 30 Proc. wirksamen Chlors, werden mit 80 Theilen warmen Wassers zu einem gleichmässigen Brei angerührt, das Gemenge in eine geräumige, mit Kühlvorrichtung versehene Destillirblase gethan und alsdann der etwa 60 bis 65° warmen Masse allmälig 4 Thle. fuselfreien Alkohols von 86 Proc. zugefügt. Durch die Einwirkung des Chlorkalks auf den Alkohol erhöht sich die Temperatur des Gemisches derartig, dass das gebildete Chloroform ohne directe Feuerung vollständig überdestillirt. Ist die Temperatur des Gemisches aus Chlorkalk und Wasser höher als 70°, so verläuft die Reaction mit grosser Heftigkeit und werden alsdann leicht andere Halogenverbindungen gebildet.

Bei der fabrikmässigen Darstellung des Chloroforms wird ein kaltes Gemisch aus 3 Thln. Alkohol von 96 Vol.-Proc., 13 Thln. Wasser und 4 Thln. Chlorkalk von 33 Proc. wirksamem Chlor, durch Wasserdampf auf 45° C. erwärmt und dann der Dampf abgestellt. Die Temperatur erhöht sich dann von selbst, bis bei etwa 70° das Chloroform beginnt überzudestilliren. Sinkt die Temperatur wieder, so lässt man von Neuem Wasserdampf zutreten. Die Bildung von Chloroform, in Folge der Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol, ist noch nicht vollständig klar gestellt, vielleicht ist sie auf folgende, nach einander verlaufende Reactionen zurückzuführen*):

α)	$4C^2H^5.OH$ +	$2Ca(OCl)^2$ =	$4C^2H^4O$ +	$2CaCl^2$ +	$4H^2O$
	Aethylalkohol	Calciumhypochlorit	Aldehyd	Chlorcalcium	Wasser
β)	$4C^2H^4O$ +	$6Ca(OCl)^2$ =	$4C^2HCl^3O$ +	$6Ca(OH)^2$	
	Aldehyd	Calciumhypochlorit	Chloral	Calciumhydroxyd	
γ)	$4C^2HCl^3O$ +	$2Ca(OH)^2$ =	$4CHCl^3$ +	$2Ca(CHO^2)^2$	
	Chloral	Calciumhydroxyd	Chloroform	Calciumformiat.	

*) Nach Goldberg soll der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$4C^2H^5.OH + 8[Ca(ClO)^2 + CaCl^2]$$
$$= 2CHCl^3 + 13CaCl^2 + 3Ca(CHO^2)^2 + 8H^2O.$$

100 Thle. reiner Alkohol: $C^2H^5.OH$, liefern bei sorgfältiger Arbeit nahezu 100 Thle. Chloroform.

b) Aus Aceton. An Stelle des Aethylalkohols findet auch Aceton zur Chloroformdarstellung Verwendung. Nach Orndorff und Jessel werden zu diesem Zwecke 275 Thle. Chlorkalk von 33 Proc. Chlorgehalt mit 800 Thln. Wasser in einer Destillirblase angerührt und der Mischung allmälig eine Lösung von 22 Thln. Aceton in 70 Thln. Wasser zugesetzt. Die Reaction vollzieht sich hierbei ohne Wärmezufuhr, so dass nur der Rest des gebildeten Chloroforms schliesslich durch Erwärmen auszutreiben ist. Das Chloroform dürfte hierbei im Sinne nachstehender Gleichungen gebildet werden:

α) $2CH^3—CO—CH^3 + 3Ca(OCl)^2 = 2CH^3—CO—CCl^3 + 3Ca(OH)^2$
Aceton — Trichloraceton

β) $2CH^3—CO—CCl^3 + Ca(OH)^2 = 2CHCl^3 + Ca(C^2H^3O^2)^2$
Trichloraceton — Chloroform — Calciumacetat.

Das nach obigen Verfahren, unter sorgfältiger Abkühlung, erhaltene Destillat bildet zwei Schichten, von denen die untere aus Rohchloroform besteht. Behufs weiterer Reinigung trennt man letzteres von der darüberstehenden wässerigen Schicht mittelst eines Scheidetrichters, wäscht es einige Male mit Wasser aus und überlässt es hierauf einige Tage, unter häufigem Umschütteln, der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure. Das Chloroform wird durch concentrirte Schwefelsäure nicht verändert, dagegen werden die demselben beigemengten anderweitigen Halogenverbindungen — gechlorte Aethane oder Acetone etc. — unter starker Bräunung oder Schwärzung zerstört. Diese Behandlung des Rohchloroforms mit concentrirter Schwefelsäure ist so lange fortzusetzen und so oft zu wiederholen, bis die Säure nicht mehr gefärbt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so trennt man das Chloroform von der Schwefelsäure mittelst eines Scheidetrichters, wäscht es einige Male mit verdünnter Natriumcarbonatlösung, um es vollständig von anhaftender Säure zu befreien, entwässert es durch geschmolzenes Chlorcalcium und unterwirft es schliesslich der Rectification.

c) Aus Chloral. 100 Thle. des durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure gereinigten Chlorals (siehe dort) werden in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Destillationsapparate durch allmäligen Zusatz von 150 Thln. Natron- oder Kalilauge von 15 Proc. zersetzt, das gebildete Chloroform wird alsdann überdestillirt und wie oben erörtert gereinigt:

$CCl^3—COH + NaOH = CHCl^3 + H—COONa$
Chloral — Natriumhydroxyd — Chloroform — Natriumformiat.

Chloroform-Pictet. Wird das Handelschloroform auf —70 bis 80° abgekühlt, so scheidet sich das reine Chloroform in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus, während die etwa noch vorhandenen Verunreinigungen in den nicht krystallisirenden Antheilen verbleiben.

Salicylid-Chloroform. Das Salicylsäureanhydrid (Salicylid) verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroform zu einer gut krystallisirenden Verbindung: $4\left[C^6H^4{}^{CO}_{O}\!>\right] + 2CHCl^3$, die schon beim Liegen an der Luft, schneller bei gelindem Erwärmen das gebundene Chloroform wieder verliert. Lässt man daher Rohchloroform mit Salicylid 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung, so scheidet sich obige, in Chloroform schwer lösliche Verbindung in Krystallen aus, während die das Rohchloroform verunreinigenden Substanzen in dem im Ueberschuss angewendeten Rohchloroform gelöst bleiben. Durch gelindes Erwärmen der abgetropften und ab-

gezogenen Krystalle des Chloroform-Salicylids resultirt alsdann reines Chloroform. Zu dem gleichen Zwecke kann auch das Ortho-Homosalicylid: $C^6H^3(CH^3)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{O}\!>$, Verwendung finden.

Das durch Krystallisation (Pictet) oder mit Hülfe von Salicylid (Anschütz) gereinigte Chloroform muss zur Erzielung von Haltbarkeit, ebenso wie die reinen Chloroforme anderer Provenienz, mit 0,5 bis 1 Proc. Alkohol versetzt werden.

Eigenschaften. Das Chloroform bildet eine farblose, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlich-süsslichem Geruche und Geschmacke. Das chemisch reine Chloroform siedet bei Normalluftdruck von 760 mm bei 62,05° C. und hat ein specif. Gewicht von 1,5088 bei 10° C., von 1,502 bei 15° C., von 1,497 bei 17,75°, von 1,4936 bei 20° C. Das specif. Gewicht des Chloroformdampfes beträgt 4,199 (Luft = 1).

Da das reine Chloroform unter gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Licht sehr leicht eine Zersetzung erleidet, die sich durch Bildung von Chlor, Chlorwasserstoff, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlenstoff etc. bemerkbar macht, dagegen diese Zersetzung nicht eintritt, wenn das Chloroform 0,3 bis 0,5 Proc. Aethylalkohol enthält, so findet das Chloroform im chemisch-reinen Zustande nie eine arzneiliche Anwendung, sondern stets nur mit einem Alkoholzusatz von etwa 0,5 und mehr Procent — officinelles Chloroform —. Da ein Gehalt von Alkohol sowohl das specifische Gewicht, als auch den Siedepunkt des Chloroforms erniedrigt, so besitzt das nach der *Pharm. germ.*, *Ed. III.*, officinelle, etwa 1,0 Proc. Alkohol enthaltende Chloroform nur ein specif. Gewicht von 1,485 bis 1,489 bei 15° und einen Siedepunkt von 60 bis 62° C.

Nach E. Biltz beträgt das specifische Gewicht des Chloroforms:

bei	1/4	Proc.	Alkohol	bei	15,2° C.	= 1,4974
"	1/2	"	"	"	"	= 1,4936
"	1	"	"	"	"	= 1,4851
"	2	"	"	"	"	= 1,4702

Der Siedepunkt des Chloroforms liegt bei 760 mm Druck:

bei	1/4	Proc.	Alkohol	zwischen	61,3	und	61,9° C.
"	1/2	"	"	"	61,07	"	61,8 "
"	1	"	"	"	60,27	"	61,6 "
"	2	"	"	"	59,0	"	61,2 "

Bei sehr niedriger Temperatur erstarrt das Chloroform zu einer krystallinischen Masse, die bei — 70° wieder schmilzt.

Das Chloroform ist nur schwierig entzündlich. Ein brennender Holzspan verlöscht sogar, wenn er in Chloroformdampf eingesenkt wird. Mit Wasser ist das Chloroform nicht mischbar, indem 100 g Wasser bei 17,5° C. nur 0,712 g Chloroform lösen, und Wasser von dem Chloroform nur in sehr geringer Menge aufgenommen wird. Die wässerige Lösung des Chloroforms besitzt einen süsslichen Geschmack.

Mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen mischt sich das Chloroform in allen Mengenverhältnissen. Con-

centrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht an. Ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure zersetzt das Chloroform beim Erhitzen, unter Bildung von Chlorpikrin oder Nitrochloroform: $CCl^3(NO^2)$, einer öligen, die Schleimhäute heftig reizenden Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,66 und dem Siedepunkte 112 bis 113° C.:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3} + HNO^3 = \underset{\text{Chlorpikrin.}}{CCl^3(NO^2)} + H^2O.$$

Neben dem Nitrochloroform werden bei obiger Einwirkung noch andere, besonders gasförmige Zersetzungsproducte gebildet. Kaliumdichromat und Schwefelsäure bilden aus dem Chloroform Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$ (siehe I. anorgan. Theil, S. 441).

Chlor führt im directen Sonnenlichte das Chloroform in Tetrachlormethan: CCl^4, über. Dieselbe Verbindung entsteht neben Chlorwasserstoff, Chlor, Tetrachloräthylen: C^2Cl^4, und Hexachloräthan: C^2Cl^6, beim Leiten des Chloroformdampfes durch ein glühendes Rohr. Jod löst sich in dem Chloroform mit intensiv blauvioletter, Brom mit braungelber Farbe auf. Auch Schwefel und Phosphor werden vom Chloroform in beträchtlicher Menge gelöst.

Wird Chloroform mit Brom auf 160 bis 170° erhitzt, so geht es in farbloses Bromchloroform: $CBrCl^3$, über (Siedep. 104° C.; specif. Gewicht 2,107 bei 19,5° C.).

Wasserstoff im *statu nascendi* verwandelt das Chloroform, unter Bildung von Chlorwasserstoff, in Dichlormethan: CH^2Cl^2, Monochlormethan: CH^3Cl, und schliesslich in Methan: CH^4, selbst (s. S. 80).

Kalium und Natrium wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Chloroform ein. Alkoholische Kali- oder Natronlauge zerlegen das Chloroform in der Wärme vollständig in Chlormetall und ameisensaures Salz:

$$\underset{\text{Chloroform}}{CHCl^3} + 4KOH = 3KCl + \underset{\text{Kaliumformiat.}}{CHKO^2} + 2H^2O.$$

Erwärmt man eine wässerige Lösung von Chloroform mit alkalischer Kupferlösung (Fehling'scher Kupferlösung, s. unter Traubenzucker), so findet in Folge der reducirenden Einwirkung des zunächst gebildeten ameisensauren Alkalis eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul statt.

Mit wässerigem oder mit alkoholischem Ammoniak auf 180° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, wird das Chloroform in Chlorammonium und Cyanammonium: $NH^4.CN$, übergeführt:

$$CHCl^3 + 5NH^3 = 3NH^4Cl + NH^4.CN.$$

Findet die Einwirkung des Ammoniaks auf Chloroform bei Gegenwart von Aetzkali statt, so vollzieht sich die Bildung des Cyanammoniums langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller und vollständiger bei 100° im zugeschmolzenen Rohre:

$$CHCl^3 + 2NH^3 + 3KOH = 3KCl + NH^4.CN + 3H^2O.$$

Löst man eine Spur Chloroform in alkoholischer Aetznatronlösung, fügt letzterer einen Tropfen Anilin oder eine kleine Menge eines anderen

primären Monamins zu, und erwärmt alsdann das Gemisch gelinde, so findet die Bildung eines **Isonitrils** statt, welches sich durch das Auftreten eines durchdringenden, widrigen und betäubenden Geruches bemerkbar macht — **Isonitrilreaction** —, z. B.:

$CHCl^3$	+ $3NaOH$	+ $C^6H^5.NH^2$	= $C^6H^5.NC$	+ $3NaCl$	+ $3H^2O$
Chloroform	Natriumhydroxyd	Anilin	Isobenzonitril	Chlornatrium	Wasser.

Diese Reaction ist nach A. W. Hofmann von solcher Empfindlichkeit, dass sich 1 Thl. Chloroform in 5000 bis 6000 Thln. Alkohol gelöst noch mit Sicherheit nachweisen lässt. Man kann sich daher mit Vortheil dieser Reaction bedienen, um einestheils kleine Mengen von Chloroform nachzuweisen, anderentheils, um dasselbe von chloroformähnlichen Flüssigkeiten, wie Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid, Methylenchlorid, leicht zu unterscheiden. Chloral: C^2HCl^3O, Bromoform: $CHBr^3$, Jodoform: CHJ^3, und Tetrachlormethan: CCl^4, verhalten sich bezüglich obiger Isonitrilreaction ebenso, wie das Chloroform.

Fügt man eine Spur Chloroform zu einer Lösung von 0,1 g Resorcin in 1 bis 2 ccm Wasser, setzt dann einige Tropfen Natronlauge von 15 Proc. zu und erhitzt zum lebhaften Sieden, so nimmt die Mischung eine gelbrothe Farbe an und zeigt, selbst bei starker Verdünnung, eine prächtige Fluorescenz. Chloral, Bromal, Bromoform und Jodoform liefern die gleiche Reaction (C. Schwarz).

Löst man einige Centigramm α- oder β-Naphtol in 1 bis 2 ccm starker Kalilauge (1 : 2), erwärmt auf etwa 50° C. und fügt eine geringe Menge Chloroform zu, so resultirt eine schön blaugefärbte Flüssigkeit, deren Farbe an der Luft erst in Grün und dann in Braun übergeht. Bei Anwendung von α-Naphtol ist die Blaufärbung beständiger, als bei Benutzung von β-Naphtol. Mit Säuren giebt diese blaue Lösung einen ziegelrothen Niederschlag. Chloral, Bromal und Bromoform geben die gleiche Reaction.

Mit Schwefelwasserstoff vereinigt sich das Chloroform, bei Gegenwart von etwas Wasser, bei 0° zu einer weissen, krystallinischen, leicht zersetzbaren, lauchartig riechenden Verbindung: $CHCl^3 + 2H^2S + xH^2O$ (?). Auch mit Wasser verbindet sich das Chloroform gegen 0° zu einem krystallinischen, leicht zersetzbaren Hydrate: $CHCl^3 + 18H^2O$.

Das Chloroform werde im Dunkeln, in wohl verschlossenen Gefässen, aufbewahrt.

Anwendung. Das Chloroform findet als Anästheticum in der Chirurgie eine ausgedehnte Anwendung, da dasselbe bei längerem Einathmen seiner Dämpfe Bewusstsein und Schmerzempfindung aufhebt. Auch als Lösungsmittel für Fette, Harze, Alkaloide und besonders für Kautschuk wird das Chloroform benutzt. Geringe Mengen von Chloroform üben antiseptische Wirkungen aus.

Nachweis des Chloroforms in toxicologischen Fällen.

Ist die Menge des Chloroforms, welche in dem zu prüfenden Untersuchungsobjecte vorhanden ist, keine allzu geringe, so wird sich dieselbe meist schon durch den eigenthümlich süsslichen Geruch bemerkbar machen.

Um das Chloroform aus dem Untersuchungsobjecte abzuscheiden, säure man dasselbe in wohl zerkleinertem Zustande mit Phosphorsäure an, füge 1 ccm bis 2 ccm Alkohol zu, und unterwerfe alsdann das Gemenge der Destillation im Wasserbade. Das unter sorgfältiger Kühlung auf diese Weise erhaltene alkoholische Destillat enthält das Chloroform in Lösung. Zum Nachweise desselben theile man das Destillat in fünf Theile, hebe den einen als *Corpus delicti* auf, verwende den anderen zur Ausführung der Isonitrilreaction, den dritten und vierten zur Ausführung der Resorcin- und Naphtolreaction (s. oben) und den Rest zur Ueberführung des Chloroforms in Cyanammonium.

Behufs Ueberführung des Chloroforms in Cyanammonium, bezüglich in Cyankalium, versetze man das alkoholische Destillat mit etwas gepulvertem Chlorammonium, füge alkoholische Aetzkalilösung zu und erwärme das Gemisch einige Zeit ganz gelinde im Wasserbade. Sicherer und ohne jeden Verlust gelingt die Ueberführung, wenn man obiges Gemisch in eine mit gutem Glasstopfen fest verschlossene Flasche giebt oder es in ein geräumiges Glasrohr, welches etwa $^1/_4$ damit angefüllt ist, einschmilzt und alsdann eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das auf die eine oder andere Weise gebildete Cyankalium (vergl. oben) ist schliesslich nach dem Verjagen des Alkohols als solches, nach den unter Cyanwasserstoff angegebenen Reactionen, nachzuweisen.

Soll die Menge des Chloroforms quantitativ bestimmt werden, so versetze man obiges alkoholisches Destillat mit chlorfreier alkoholischer Kalilauge, erwärme einige Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade, verdampfe den Alkohol, bestimme das gebildete Chlorkalium, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, gewichts- oder maassanalytisch (nach Volhard, siehe I. anorgan. Theil, S. 1002) und berechne hieraus die Menge des vorhanden gewesenen Chloroforms (3 Cl : 106,5 Gewthle. = $CHCl^3$: 119,5 Gewthle.).

Prüfung des Chloroforms.

Die gute Beschaffenheit des officinellen Chloroforms ergiebt sich zunächst durch den süsslichen, durchaus nicht erstickenden Geruch und die vollständige Flüchtigkeit. Zur Constatirung der letzteren lasse man 1 bis 2 ccm des zu prüfenden Chloroforms freiwillig, vor Staub geschützt, auf einem Uhrglase verdunsten: es finde vollständige Verflüchtigung statt und hinterbleibe weder ein fester, noch ein ölig flüssiger, unangenehm riechender Rückstand. Uebergiesst man daher nach der Verdunstung das betreffende Uhrglas mit etwas reiner concentrirter Schwefelsäure, so erleide letztere beim Umschwenken keine Gelb- oder Braunfärbung: fremde Halogenverbindungen etc.

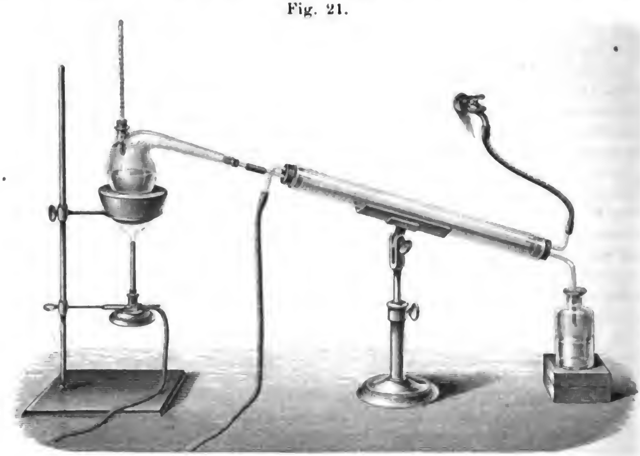
Das specifische Gewicht des Chloroforms betrage, je nach dem Alkoholgehalte, bei 15° C. 1,492 bis 1,496 (0,5 Proc. Alkohol), bezüglich 1,485 bis 1,489 (etwa 1 Proc. Alkohol). Ein niedrigeres specifisches Gewicht weist auf einen grösseren Alkoholgehalt hin, ein wesentlich höheres specifisches Gewicht auf eine Beimengung von Tetrachlormethan.

Siedepunkt. Das Chloroform siede bei Normalluftdruck von 760 mm constant zwischen 60,5 bis 62° C. und destillire innerhalb dieser Intervalle voll-

ständig über. Vergleiche die Bestimmung des Siedepunktes I. anorgan. Theil, S. 24 u. f. Ein grösserer Alkoholgehalt als 0,5 bis 1 Proc. erniedrigt den Siedepunkt (s. oben), ein Gehalt an Tetrachlormethan, gechlorten Aethanen, Amylverbindungen etc. erhöht denselben, namentlich am Ende der Destillation.

Behufs Anwendung des Chloroforms als Anästheticum dürfte es sich meist in der Praxis empfehlen, das käufliche, etwas alkoholhaltige Präparat vor dem Gebrauche einer nochmaligen Rectification im Wasserbade (Fig. 21) zu unterwerfen, hierbei die zwischen 60,5 und 62° C. übergehenden Antheile zu sammeln und nur diese zu obigem Zwecke zu verwenden. Die ersten Antheile des Destillates sind gewöhnlich durch eine Spur Wasser getrübt; dieselben können jedoch leicht durch Schütteln mit einigen Körnchen frisch geglühter reiner Pottasche geklärt werden. Sauer reagirendes Chloroform werde zur

Fig. 21.



Reinigung mit ½ Volum Wasser wiederholt geschüttelt, nach der Scheidung mit wenig Chlorcalcium entwässert, alsdann von dem Chlorcalcium abgegossen und nach Zusatz von ½ bis 1 Proc. absolutem Alkohol, wie oben erörtert ist, rectificirt.

Neutrale Reaction. Schüttelt man eine Probe des zu prüfenden Chloroforms mit Wasser, welches durch einige Tropfen empfindlicher Lackmuslösung violett gefärbt ist, so trete keine Farbenveränderung ein. Diese Reaction gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man die gleiche Menge des mit Lackmuslösung versetzten Wassers als Vergleichsobject verwendet.

Salzsäure, Aldehyd. Uebergiesst man das zu prüfende Chloroform mit einem gleichen Volum Silbernitratlösung, so mache sich beim Schütteln, selbst auch nach längerer Zeit, weder eine weissliche Trübung: Salzsäure, noch eine Reduction der Silberlösung: Aldehyd, bemerkbar. Das eventuell gebildete Chlorsilber scheidet sich meist in Gestalt einer weisslichen, an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten befindlichen Zone ab. Letztere Prüfung lässt sich auch in alkoholischer Lösung ausführen. Die Gegenwart von

Aldehyd kann auch durch Einsenken eines Stückchens festen Aetzkalis in das zu prüfende Chloroform dargethan werden: allmälig eintretende Gelbfärbung des Aetzkalis und des Chloroforms.

Freies Chlor. In eine wässerige Lösung von jodsäurefreiem Jodkalium (1 : 20) lasse man einige Tropfen des zu prüfenden Chloroforms fallen und schüttele die Mischung tüchtig durch. Bei Abwesenheit von freiem Chlor bleibt das Chloroform ungefärbt, wogegen anderenfalls in Folge einer Abscheidung von Jod eine mehr oder minder intensive Violett-Rothfärbung desselben eintritt. Ebenso wenig mache sich beim Schütteln des Chloroforms mit Jodkalium- oder Jodzinkstärkekleister eine Blaufärbung bemerkbar.

Fremde Halogenverbindungen. Schüttelt man das Chloroform (10 ccm) in einem mit concentrirter Schwefelsäure zuvor sorgfältig ausgespülten Reagensglase häufig, vor Licht geschützt, mit einem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure, so erleidet letztere bei vollständiger Reinheit des Präparates innerhalb einer Stunde durchaus keine Färbung. Enthält das Chloroform dagegen andere Halogenverbindungen, wie Aethylidenchlorid oder andere gechlorte Aethane oder gechlorte Amylverbindungen, so färbt sich die Schwefelsäure, besonders an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, bald mehr oder minder intensiv gelb oder bräunlich.

Tetrachlormethan: CCl^4.

Moleculargewicht: 154.

(In 100 Theilen, C: 7,79; Cl: 92,21.)

Syn.: *Carboneum chloratum*, *Carboneum bichloratum*, Kohlenstofftetrachlorid, Carbontetrachlorür, Perchlormethan, Perchlormethylchlorür, Vierfach-Chlorkohlenstoff (Zweifach-Chlorkohlenstoff) *).

Geschichtliches. Das Tetrachlormethan ist im Jahre 1839 von Regnault entdeckt worden.

Das Tetrachlormethan entsteht als Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Methan und seine Substitutionsproducte, sowie bei der Einwirkung von Chlorjod auf viele organische Verbindungen bei erhöhter Temperatur.

Darstellung. In einem Kolben, welcher mit einem aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler — Rückflusskühler — in Verbindung steht (Fig. 22), erhitze man im Wasserbade ein beliebiges Quantum Chloroform, dem eine kleine Menge Jod zugesetzt ist, zum Sieden und leite in letzteres im Sonnenlichte so lange trockenes Chlorgas ein, als sich noch aus dem Kühler eine Entwickelung von Chlorwasserstoff bemerkbar macht:

$$CHCl^3 + 2Cl = CCl^4 + HCl.$$

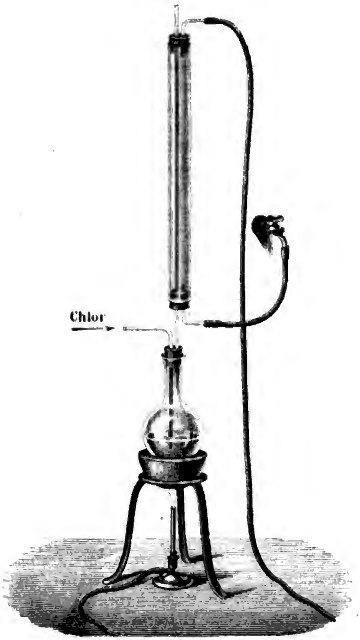
Während dieser Operation ist mittelst des Liebig'schen Kühlers sorgfältig zu kühlen, damit die aus dem Kolben entweichenden Chloroformdämpfe sich wieder verdichten und in letzteren zurückfliessen. Ist die Einwirkung des Chlors beendet, so ist das Product durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) zu entsäuern, hieraus mittelst Chlorcalcium zu entwässern und schliesslich in einer Retorte mit eingesenktem Thermometer im Wasserbade (vergl. Fig. 21) zu rectificiren. Siedep. 77 bis 78° C.

*) Diese Bezeichnung entspricht der alten Formel C^2Cl^4 oder CCl^2 (C = 6).

Auch durch Sättigen von Schwefelkohlenstoff, dem eine geringe Menge Jod zugesetzt ist, mit Chlor, Destilliren im Wasserbade und Behandeln des Destillats mit Wasser und Natronlauge (zur Zersetzung des S^2Cl^2), lässt sich CCl^4 neben $CSCl^4$ gewinnen (vergl. I. anorgan. Theil, S. 448).

Eigenschaften. Das Tetrachlormethan ist eine farblose, ätherisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 77 bis 78° C. siedet und unter — 25° krystallinisch erstarrt. Das specif. Gewicht desselben beträgt 1,632 bei 0° und 1,599 bei 15° C.

Fig. 22.



Alkoholische Aetzkalilösung führt das Tetrachlormethan in Chlorkalium und Kaliumcarbonat über:

$$CCl^4 + 6KOH = 4KCl + K^2CO^3 + 3H^2O.$$

Nascirender Wasserstoff verwandelt das Tetrachlormethan, unter Bildung von Chlorwasserstoff, in Chloroform, Methylenchlorid, Chlormethyl und selbst in Methan (vergl. S. 80). Mit alkoholischer Kalilösung und Anilin giebt das Tetrachlormethan die Isonitrilreaction.

Leitet man das Tetrachlormethan durch ein glühendes Rohr, so wird es gespalten in Chlor, Hexachloräthan (sogen. Anderthalb-Chlorkohlenstoff): C^2Cl^6, und Tetrachloräthylen (sogen. Einfach-Chlorkohlenstoff): C^2Cl^4:

$$2CCl^4 = C^2Cl^6 + 2Cl$$
$$C^2Cl^6 = C^2Cl^4 + 2Cl.$$

Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird das Tetrachlormethan in Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, verwandelt.

Das Tetrachlormethan ist besonders von englischen Aerzten als Anästheticum empfohlen worden, jedoch als solches kaum zur Anwendung gelangt. Dasselbe dient zuweilen als Lösungsmittel für organische Verbindungen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Tetrachlormethans ergiebt sich durch die vollständige Flüchtigkeit, das richtige specifische Gewicht, den richtigen Siedepunkt, die neutrale Reaction und die Abwesenheit von freiem Chlor und von Salzsäure (siehe unter Chloroform).

Schüttelt man das Tetrachlormethan mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so erleide letztere keine Färbung: fremde Halogenverbindungen.

Mit den im Vorstehenden besprochenen Chlorsubstitutionsproducten des Methans correspondiren sowohl in der Zusammensetzung, als auch in den Eigenschaften die Brommethane:

CH^3Br: Monobrommethan oder Brommethyl,
CH^2Br^2: Dibrommethan oder Methylenbromid,
$CHBr^3$: Tribrommethan oder Bromoform,
CBr^4: Tetrabrommethan oder Vierfach-Bromkohlenstoff.

Monobrommethan: CH^3Br (Brommethyl, Methylbromid), wird erhalten durch Sättigen von Methylalkohol mit Bromwasserstoff, oder besser durch vorsichtigen, tropfenweisen Zusatz von 6 Thln. Brom zu einem Gemisch aus 1 Thl. amorphem Phosphor und 4 Thln. Methylalkohol, und schliessliches gelindes Erwärmen des Productes.

Farblose, bei + 4,5° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,732 bei 0°. Giebt mit Wasser bei 0° ein krystallinisches Hydrat.

Dibrommethan: CH^2Br^2 (Methylenbromid), ist eine schwere, bis jetzt wenig untersuchte Flüssigkeit, welche entsprechend dem Dichlormethan durch Eintragen von Brom in Methylenjodid, welches sich unter Wasser befindet, bereitet wird. Siedep. 98,5° C.; specif. Gewicht 2,4985 bei 15° C.

Tribrommethan: $CHBr^3$.

Moleculargewicht: 253.
(In 100 Theilen. C: 4,74; H: 0,40; Br: 94,86.)

Syn.: *Bromoformium, Formylum tribromatum*, Bromoform.

Geschichtliches. Das Bromoform ist von Loewig im Jahre 1832 entdeckt worden.

Das Bromoform findet sich nicht selten als Verunreinigung in dem käuflichen Brom, wahrscheinlich in Folge der Einwirkung des letzteren auf die organischen Verbindungen, welche in den zur Bromdarstellung verwendeten Laugen enthalten sind. Bromoform entsteht ferner bei der Einwirkung von Brom auf Citronensäure, Aepfelsäure, Eiweisskörper und zahlreiche andere kohlenstoffreiche organische Verbindungen. Es wird ferner gebildet als Nebenproduct bei der Bromaldarstellung, bei der Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Aethylalkohol, Aceton etc., sowie bei der Zerlegung des Bromals: C^2HBr^3O, durch Kalilauge.

Darstellung. a) Bromal werde mit Kali- oder Natronlauge destillirt. b) Kalkmilch (80 g CaO : 400 g H^2O) werde mit Aceton (80 g) versetzt, hierauf auf 45 bis 50° C. erwärmt und alsdann der Mischung, unter Umschütteln, allmälig Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung zugefügt. Nachdem sich die Einwirkung vollzogen hat, wird die Flüssigkeit mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und dann sofort der Destillation unterworfen. Hierauf werde das im ersten Theile des Destillates ausgeschiedene Bromoform zunächst mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, dann durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) entsäuert, mittelst geschmolzenen Chlorcalciums entwässert und schliesslich in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer rectificirt: Siedep. 149 bis 150° C.

Eigenschaften. Das Bromoform bildet eine farblose, chloroformartig riechende, süsslich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 149 bis 150° C. siedet und ein specif. Gewicht von 2,9045 bei 15° C. besitzt. Bei — 9° erstarrt das

Bromoform zu einer festen, krystallinischen Masse. In Wasser ist das Bromoform fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Durch den Einfluss von Luft und Licht erleidet das Bromoform leicht eine Zersetzung, daher ist es in wohl verschlossenen Gefässen im Dunkeln, mit Zusatz von 0,5 bis 1 Proc. Alkohol, aufzubewahren.

Das Bromoform findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Bromoforms ergiebt sich durch die vollständige Farblosigkeit, den Siedep. 148 bis 150°, das specif. Gewicht 2,829 bis 2,833, sowie die unter Chloroform angegebenen Merkmale.

Tetrabrommethan: CBr^4 (Vierfach-Bromkohlenstoff, Carbontetrabromür), entsteht beim Erhitzen von Jodoform mit Brom auf 180° C., sowie beim Erhitzen von Bromoform mit Brom oder von 2 Thln. Schwefelkohlenstoff mit 14 Thln. Brom, bei Gegenwart von 3 Thln. Jod, auf 150 bis 160° in zugeschmolzenen Röhren. Bequemer wird das Tetrabrommethan erhalten, wenn man 1 ccm Aceton in 1000 ccm Wasser löst, 100 bis 150 ccm Natronlauge von etwa 10 Proc. und alsdann 5 ccm Brom zusetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist CBr^4 in reichlicher Menge ausgeschieden.

Tafelförmige, in Wasser unlösliche, bei 92,5° C. schmelzende und bei 188 bis 189° C. siedende Krystalle, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam sublimiren.

Jodsubstitutionsproducte des Methans.

Von Jodsubstitutionsproducten des Methans sind bekannt:

CH^3J: Monojodmethan oder Jodmethyl,
CH^2J^2: Dijodmethan oder Methylenjodid,
CHJ^3: Trijodmethan oder Jodoform,
CJ^4: Tetrajodmethan oder Vierfach-Jodkohlenstoff.

Monojodmethan: CH^3J (Jodmethyl), wird erhalten durch allmäliges Eintragen von 10 Thln. Jod in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. amorphen Phosphors und 4 Thln. Methylalkohol, und schliessliches Destilliren der Masse nach 24 stündigem Stehen, bei guter Kühlung. Das Destillat werde mit Sodalösung geschüttelt, dann mit Chlorcalcium entwässert und schliesslich im Wasserbade rectificirt.

Das Jodmethyl ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, ätherisch riechende, in Wasser nahezu unlösliche Flüssigkeit, welche bei 43,8° C. siedet und bei 15° ein specif. Gewicht von 2,285 besitzt.

Das Jodmethyl findet vielfache Anwendung zur Herstellung methylirter Theerfarben und zur Synthese zahlreicher organischer Verbindungen.

Dijodmethan: CH^2J^2 (Methylenjodid), tritt unter verschiedenen Bedingungen als Zersetzungsproduct des Jodoforms auf (s. dort).

Darstellung. Auf einem Kolben von etwa ein Liter Inhalt befestigt man einen senkrecht stehenden Kühlapparat (vergl. Fig. 22 a. S. 149) mit möglichst weitem Kühlrohre, dessen oberes Ende mit einem T-förmigen Rohre in Verbindung steht. In den Kolben bringt man alsdann 200 g Jodwasserstoffsäure vom specif. Gewichte 1,67 (Siedep. 127° C.) und 50 g Jodoform, erhitzt bis zum Kochen und trägt durch den aufrechtstehenden, verschliessbaren Schenkel des T-Rohres Phosphor in sehr kleinen Stücken so lange ein, bis sich

bei längerem Kochen der Kolbeninhalt nicht mehr braun färbt. Das sich entwickelnde Jodwasserstoffgas entweicht durch den anderen, wagerecht stehenden Schenkel des T-Rohres:

$$CHJ^3 + HJ = CH^2J^2 + 2J.$$

Da das nach vorstehender Gleichung ausgeschiedene Jod durch den zugefügten Phosphor zu Jodphosphor gebunden wird, dieser aber durch das vorhandene Wasser wieder Jodwasserstoff liefert, so kann man nach Beendigung der ersten Reaction abwechselnd neue Mengen von Jodoform und Phosphor in den Kolben eintragen und so mit derselben Quantität Jodwasserstoffsäure neue Mengen von Methylenjodid erzeugen.

Nach Beendigung der Reaction scheide man das Methylenjodid durch Wasser ab, wasche es wiederholt mit Wasser, alsdann mit verdünnter Sodalösung (1 : 10), entwässere es mit Chlorcalcium (*Calc. chlorat. fusum.*) und unterwerfe es schliesslich der Rectification: Siedep. 180 bis 182° C.

Eigenschaften. Das Methylenjodid ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, süsslich riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche bei 180 bis 182° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 3,2853 besitzt. In der Kälte erstarrt das Methylenjodid zu einer blätterig-krystallinischen Masse, die bei + 4° C. schmilzt.

Das Methylenjodid dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Methylenchlorid, sowie zur mechanischen Gesteinsanalyse.

Trijodmethan, CHJ^3.

Moleculargewicht: 394.

(In 100 Theilen, C: 3,05; H: 0,25; J: 96,70.)

Syn.: *Jodoformium, Formylum trijodatum (Carboneum jodatum)*, Jodoform, Formyltrijodid.

Geschichtliches. Das Jodoform ist im Jahre 1822 von Sérullas entdeckt und zunächst als Jodkohlenstoff (daher die veraltete Bezeichnung *Carboneum jodatum*) beschrieben worden. Die richtige Zusammensetzung ist erst von Dumas im Jahre 1834 ermittelt. Vorschriften zur Darstellung des Jodoforms, behufs arzneilicher Anwendung, gaben besonders Filhol und Bouchardat (1837).

Das Jodoform entsteht, wenn Jod bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien auf wässerigen Aethylalkohol einwirkt. Auch Aldehyd, Essigäther, Aceton, Milchsäure, Zucker, Dextrin, Eiweisskörper und viele andere organische Verbindungen, nicht dagegen reiner Methylalkohol, liefern bei gleicher Behandlung Jodoform.

Darstellung. a) Man löst 2 Thle. krystallisirten Natriumcarbonats in 10 Thln. Wasser auf, fügt 1 Thl. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu, erwärmt das Gemisch in einem Kolben im Wasserbade auf 60 bis 80° und trägt allmälig 1 Thl. zerriebenen Jods ein. Sobald die braune Färbung der Flüssigkeit vollständig verschwunden ist, lässt man dieselbe langsam erkalten, sammelt die ausgeschiedenen gelben Krystallflitter von Jodoform nach etwa zwölf Stunden auf einem Filter, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser so lange aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet schliesslich die

Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier, oder krystallisirt sie aus heissem Alkohol um.

Die auf diese Weise zu erzielende Ausbeute an Jodoform beträgt etwa 20 Proc. von dem angewendeten Jod, die übrigen 80 Proc. bleiben in Gestalt von Jodnatrium und Natriumjodat in der Mutterlauge. Um letztere Verbindungen nutzbar zu machen, löse man in der Jodoformmutterlauge von Neuem 2 Thle. krystallisirten Natriumcarbonats auf, füge 1 Thl. Alkohol zu, erwärme auf 60 bis 80° C. und leite in die Flüssigkeit einen langsamen Chlorstrom ein, so lange noch eine Ausscheidung von Jod und Wiederentfärbung der Flüssigkeit durch Jodoformbildung stattfindet. Ein Ueberschuss von Chlor ist zu vermeiden. An Stelle des Chlors kann auch Brom, welches tropfenweise zuzusetzen ist, Verwendung finden. Das nach Verlauf von zwölf Stunden aus der erkalteten Flüssigkeit abgeschiedene Jodoform ist alsdann ebenfalls zu sammeln und, wie oben erörtert, auszuwaschen, zu trocknen oder umzukrystallisiren.

Die Gesammtausbeute an Jodoform wird einschliesslich der zweiten Abscheidung etwa 40 bis 50 Proc. vom angewendeten Jod betragen.

Aus den letzten Mutterlaugen von der Jodoformdarstellung lässt sich das Jod durch Eindampfen und Destilliren des Rückstandes mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (siehe I. anorgan. Theil, S. 254) abscheiden.

b) Eine grössere Ausbeute an Jodoform wird nach folgendem Verfahren gewonnen. 100 g Jod werden allmälig in 320 g erwärmte Natronlauge von 10 Proc. eingetragen, der erkalteten, farblosen Flüssigkeit 20 g Aceton und alsdann nach und nach 100 g gepulverten Jods zugefügt. Hierauf wird vorsichtig Natronlauge zugesetzt, bis das Jod verschwunden ist und nach dem Erkalten das gebildete Jodoform abfiltrirt. Das Filtrat werde sodann noch mit 20 g Aceton versetzt, alsdann mit Salzsäure sauer und hierauf wieder mit Natronlauge alkalisch gemacht. Letztere beiden Operationen sind so oft zu wiederholen, als durch Salzsäure noch Jodausscheidung erfolgt. Ist dieser Punkt erreicht, so kann, wie oben erörtert, durch vorsichtiges Einleiten von Chlor, oder durch Zusatz von Natriumhypochlorit- oder Chlorkalklösung und abermaligen Zusatz von etwas Natronlauge eine weitere Jodoformausscheidung aus dem letzten Filtrate bewirkt werden. Die gesammten Jodoformausscheidungen (circa 180 g) sind nach dem Auswaschen aus Alkohol umzukrystallisiren.

c) Aus den Rückständen von der Jodkaliumdarstellung lässt sich Jodoform gewinnen, indem man 50 Thle. Jodkalium, 6 Thle. Aceton und 2 Thle. Aetznatron in 1 bis 2 Liter kalten Wassers löst und dann Natriumhypochloritlösung zusetzt, bis keine Jodoformabscheidung mehr stattfindet.

d) Das *Jodoformium absolutum* des Handels soll durch Elektrolyse einer wässerigen Jodkaliumlösung (1 : 10), der etwas Alkohol oder Aceton ($^1/_{15}$) zugesetzt ist, unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäureanhydrid dargestellt werden.

Die Jodoformbildung, welche nach den Methoden a) b) und d) stattfindet, lässt sich vorläufig nicht durch eine einfache Gleichung interpretiren. Nach c) verläuft der Process vielleicht im Sinne folgender Gleichungen:

$$KJ + NaClO = NaCl + KJO$$

$$\underset{\text{Aceton}}{3KJO + C^3H^6O} = CHJ^3 + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{C^2H^3KO^2} + 2KOH$$

Eigenschaften. Das Jodoform bildet kleine, gelbe, nach Safran riechende, hexagonale Blättchen oder Täfelchen von etwa 2,0 specif. Gewichte. Durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung bei Licht-

abschluss kann das Jodoform leicht in grossen, sechsseitigen, glänzenden, citronengelben Krystallen erhalten werden.

In Wasser ist das Jodoform nahezu unlöslich; in Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur im Verhältnisse von etwa 1 : 70, beim Kochen von 1 : 10. An Aether erfordert das Jodoform 5,6 Thle., an absolutem Alkohol 25 Thle., an Eisessig 75 Thle. (bei 15° C.) zur Lösung. Die alkoholische Lösung des Jodoforms besitzt einen unangenehm süsslichen Geschmack. In Chloroform und in Schwefelkohlenstoff ist das Jodoform leicht löslich. Auch von fetten und ätherischen Oelen, sowie von Petroleumäther wird es, namentlich in der Wärme, gelöst.

Nach G. Vulpius lösen bei gewöhnlicher Temperatur: Glycerin kaum 0,5, Olivenöl 2 (bei 100° 20 Proc.), Petroleumäther 1, Petroleumbenzin 1,5, Terpentinöl 4, Lavendelöl 7, Nelkenöl 8, Fenchelöl 9, Citronenöl 9, Rosmarinöl 9, Zimmtöl 14, Kümmelöl 16 Proc. Jodoform.

Obschon das Jodoform erst bei 119° C. schmilzt, verdampft es doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Für sich ist das Jodoform nicht destillirbar, dagegen verflüchtigt es sich leicht und ohne Zersetzung mit den Wasserdämpfen. Rasch für sich erhitzt, zersetzt sich das Jodoform unter Abscheidung von Jod.

Das Jodoform ist im Allgemeinen leichter zersetzbar als das Chloroform. Schon im Lichte erleidet es im trockenen und im feuchten Zustande, unter Abgabe von Jod, allmälig eine Zersetzung. Eine Lösung des Jodoforms in reinem (über Aetzkali rectificirtem) Aether wird durch das Licht allein nicht zersetzt, wohl aber unter dem gleichzeitigen Einflusse der Luft. Der gewöhnliche Aether bewirkt dagegen eine Jodabscheidung, in Folge einer geringen, darin enthaltenen Verunreinigung (vergl. Aether), welche sich durch Aetzkali entfernen lässt. Letztere Zersetzung wird durch Lichtabschluss verzögert, aber nicht verhindert. Auch die Lösungen des Jodoforms in Chloroform färben sich bei Zutritt von Sonnenlicht und Luft roth, bezüglich violett, in Folge einer Abscheidung von Jod. Durch Erhitzen auf 150° im zugeschmolzenen Rohre zersetzt sich das Jodoform in Methylenjodid: CH^2J^2, und andere, nicht näher bekannte Producte. Methylenjodid wird ferner gebildet durch Erhitzen des Jodoforms mit alkoholischer Kalilauge:

$$CHJ^3 + KOH = CH^2J^2 + KJ + O.$$

Durch den nach vorstehender Gleichung frei werdenden Sauerstoff entstehen gleichzeitig Oxydationsproducte des Alkohols.

Ein Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge führt beim Kochen das Jodoform in Jodkalium, ameisensaures Kalium und andere Verbindungen über. Durch wässerige Kalilauge wird das Jodoform nicht verändert.

Auch durch Erhitzen des Jodoforms mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140 bis 150°, oder durch Kochen desselben mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (s. Methylenjodid), wird Methylenjodid gebildet.

Wässerige Silbernitratlösung von 20 Proc. zerlegt das Jodoform schon in der Kälte:

$$CHJ^3 + 3 AgNO^3 + H^2O = 3 AgJ + 3 HNO^3 + CO.$$

Trockenes Chlor führt das Jodoform in Tetrachlormethan: CCl^4, Chlorwasserstoff und Chlorjod über. Brom verwandelt dasselbe in Bromoform: $CHBr^3$.

Wird Jodoform mit Phosphorpentachlorid, Quecksilberchlorid, Chlorblei oder Zinnchlorür destillirt, so wird Chlorjodoform: $CHJCl^2$, als eine farblose, sich bald gelb färbende, bei 131° C. siedende Flüssigkeit gebildet. Durch Erhitzen mit fein vertheiltem Silber, Eisen, Kupfer, Quecksilber etc. wird das Jodoform unter Bildung von Acetylen, Methylenjodid, Jodmethyl etc. zersetzt.

Das Jodoform findet an Stelle des Jods, namentlich aber als Antisepticum, eine Anwendung als äusserliches, zum Theil auch als innerliches Arzneimittel. Es werde in wohl verschlossenen Gefässen, geschützt vor directem Lichte, aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Jodoforms ergiebt sich durch das Aeussere: lockere, trockene, citronengelbe Blättchen; die vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche; den richtigen Schmelzpunkt: 119° (über die Bestimmung des Schmelzpunktes s. I. anorg. Theil, S. 24) und durch die vollständige Löslichkeit in Alkohol und Aether in obigen Mengenverhältnissen. 24 Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet, verliere es nicht mehr als 1 Proc. an Gewicht.

Mit Wasser geschüttelt, liefere das gepulverte Jodoform ein farbloses (Pikrinsäure), neutral reagirendes Filtrat, welches durch Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur schwach opalisirend getrübt wird: Jodnatrium.

Zum Nachweis des Jodoforms im Harn, Blut oder anderen Materialien unterwerfe man dieselben, nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure, der Destillation, fange etwa 50 ccm Destillat auf, spüle das Kühlrohr nach und schüttle dann das mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte Destillat mit Aether aus. Die ätherischen Auszüge lasse man hierauf freiwillig verdunsten. Das zurückbleibende Jodoform macht sich dann meist schon durch den Geruch, die Krystallform (unter dem Mikroskop) und den Schmelzpunkt kenntlich. Zur weiteren Charakterisirung löse man das Jodoform in sehr wenig absolutem Alkohol, bringe in ein kurzes Reagensglas eine geringe Menge Phenolkalium: $C^6H^5 . OK$, füge von der alkoholischen Jodoformlösung ein bis drei Tropfen zu und erwärme vorsichtig über einer kleinen Flamme. Bei Gegenwart von Jodoform tritt nach wenigen Secunden am Boden des Reagensglases ein rother Beschlag (Rosolsäure?) auf, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit carminrother Farbe löst. Es ist nur sehr wenig Phenolkalium anzuwenden, da sich dasselbe beim Erwärmen bräunt und dann die Rothfärbung verdeckt. Nach Lustgarten lassen sich auf diese Weise noch 3 bis 5 mg Jodoform nachweisen.

Zum Nachweis des nach obigen Angaben abgeschiedenen Jodoforms kann auch die Resorcinreaction des Chloroforms (siehe S. 144) dienen.

Bei internem und externem arzneilichen Gebrauche von Jodoform lässt sich im Harn die Anwesenheit von Jod auch nach den im I. anorg. Theil, S. 257 und 258 angegebenen Methoden nachweisen.

Zur quantitativen Bestimmung des Jodoforms in Verbandstoffen extrahire man (am geeignetsten im Soxhlet'schen Apparate) ein abgewogenes (5 bis 10 g) oder abgemessenes Quantum davon mit reinem Aether (siehe S. 153), destillire den Aether ab, digerire den Rückstand mit wässeriger Silber-

nitratlösung von 20 Proc. im Ueberschuss und bringe das gebildete Jodsilber zur Wägung. Die jodsilberhaltige Mischung ist vor dem Abfiltriren stark mit Wasser zu verdünnen, ferner ist bei Gegenwart von Colophonium etc. das Jodsilber nicht nur mit Wasser, sondern schliesslich auch mit Alkohol und Aether auszuwaschen.

Ist die Menge des angewendeten Silbernitrats genau gewogen, so kann man die Mischung auch schliesslich mit Wasser zu 200 ccm auffüllen und nach dem Absetzen das nicht zersetzte $AgNO^3$ in einem aliquoten Theile des Filtrates durch Titration nach Volhard (s. I. anorg. Theil. S. 1001 u. f.) ermitteln. 3 Mol. AgJ = 1 Mol. CHJ^3, oder 3 Mol. $AgNO^3$ = 1 Mol. CHJ^3.

Bei Jodoformsalben digerire man 1 bis 5 g davon direct mit wässeriger Silbernitratlösung, entferne nach der Zersetzung des Jodoforms das Fett durch Ausschütteln mit Aether und bringe dann das gebildete AgJ zur Wägung.

Dijodoform: $CJ^2 = CJ^2$ (Tetrajodäthylen), als Ersatz für Jodoform empfohlen, wird erhalten, indem man Dijodacetylen: C^2J^2 (darstellbar durch Einwirkung von Jod auf Acetylensilber) in Schwefelkohlenstoff löst, diese Lösung mit einer äquivalenten Menge Jod, welche in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, vermischt, den Schwefelkohlenstoff hierauf abdestillirt und den Rückstand aus siedendem Benzol oder Toluol umkrystallisirt. Gelbgefärbte, geruchlose, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 192° C. schmelzen. Bei Lichtzutritt bräunt sich das Dijodoform und nimmt einen eigenartigen Geruch an. Concentrirte Salpetersäure greift es nicht an; alkoholische Kalilauge zersetzt es in der Wärme, unter Bildung von Jodkalium.

Tetrajodmethan: CJ^4 (Vierfach-Jodkohlenstoff), entsteht bei der Einwirkung von Al^2J^6, CaJ^2 oder BJ^3 auf CCl^4. Unbeständige, tiefrothe, reguläre Krystalle.

Die Fluorsubstitutionsproducte des Methans: CH^3F, CH^2F^2, CHF^3 und CF^4, werden als gasförmige Producte erhalten durch Erhitzen der entsprechenden Chloride mit Fluorsilber.

Halogensubstitutionsproducte des Aethans.

Ebenso, wie in dem Methan: CH^4, bei geeigneter Behandlung die Wasserstoffatome sämmtlich oder nur zum Theil durch Halogenatome ersetzt werden, kann dies auch in dem Aethan: C^2H^6, geschehen. Auch in diesem Kohlenwasserstoff lassen sich nach einander sämmtliche Wasserstoffatome durch Chlor und durch Brom und zum Theil auch durch Jod ersetzen. Während jedoch bei dem Methan von jedem Halogensubstitutionsproducte nur je eine Art bekannt ist, existiren bei dem Aethan von mehreren Substitutionsproducten zwei Isomere, deren Verschiedenheit in der Stellung der Halogenatome zu den beiden Kohlenstoffatomen begründet ist. So kennt man z. B. zwei Dichloräthane: $\begin{array}{c}CH^2Cl\\|\\CH^2Cl\end{array}$ und $\begin{array}{c}CH^3\\|\\CHCl^2\end{array}$, zwei Trichloräthane: $\begin{array}{c}CH^2Cl\\|\\CHCl^2\end{array}$ und $\begin{array}{c}CH^3\\|\\CCl^3\end{array}$, und zwei Tetrachloräthane: $\begin{array}{c}CHCl^2\\|\\CHCl^2\end{array}$ und $\begin{array}{c}CCl^3\\|\\CH^2Cl\end{array}$, während von dem Mono-, Penta- und Hexachloräthan nur je eine Verbindung existirt. Bei der

directen Einwirkung von Chlor auf Aethan bezüglich auf Monochloräthan entstehen nicht alle der Theorie nach möglichen Substitutionsproducte dieses Kohlenwasserstoffs, sondern von den Isomeren, wie es scheint, vielleicht in Folge der für die weitere directe Chlorirung erforderlichen Versuchsbedingungen (Sonnenlicht und hohe Temperatur), besonders nur diejenigen, welche die Chloratome in unsymmetrischer Stellung zu den beiden Kohlenstoffatomen enthalten. Die durch directe Einwirkung von Chlor auf Aethan nicht gebildeten Chloräthane können leicht erhalten werden durch Einwirkung von Chlor auf Aethylen: C^2H^4, und weitere Chlorirung des hierbei zunächst gebildeten Aethylenchlorids: CH^2Cl | CH^2Cl (s. unter Aethylenchlorid). Letzteres entsteht auch beim Erhitzen gleicher Molecüle C^2H^5Cl und $SbCl^5$ im geschlossenen Rohre auf 100° C.

Nachstehende Zusammenstellung enthält die aus Aethan und aus Aethylen durch Einwirkung von Chlor gebildeten gechlorten Aethane:

Producte der directen Chlorirung des Aethans	Producte der Chlorirung des Aethylens
CH^2Cl | Siedepunkt + 12° C. CH^3 Monochloräthan oder Chloräthyl	
$CHCl^2$ | Siedepunkt 58,5° C. CH^3 α-Dichloräthan oder Aethylidendichlorid	CH^2Cl | Siedepunkt 85° C. CH^2Cl β-Dichloräthan oder Aethylendichlorid
CCl^3 | Siedepunkt 75° C. CH^3 α-Trichloräthan oder Methylchloroform	$CHCl^2$ | Siedepunkt 112° C. CH^2Cl β-Trichloräthan oder Chloräthylendichlorid
CCl^3 | Siedepunkt 130° C. CH^2Cl α-Tetrachloräthan	$CHCl^2$ | Siedepunkt 147° C. $CHCl^2$ β-Tetrachloräthan oder Dichloräthylendichlorid

CCl^3
| Siedepunkt 158° C.
$CHCl^2$
Pentachloräthan oder Trichloräthylendichlorid

CCl^3
| Siedepunkt 184° C.
CCl^3
Hexachloräthan oder Perchloräthan.

Aehnliche Verhältnisse, wie bei den Chlorsubstitutionsproducten des Aethans, walten auch ob bei den Bromsubstitutionsproducten dieses

Kohlenwasserstoffs und im beschränkten Maasse auch bei den Jodsubstitutionsproducten desselben.

Monochloräthan: C^2H^5Cl.

Moleculargewicht: 64,5.

(In 100 Theilen, C: 37,21; H: 7,75; Cl: 55,04.)

Syn.: *Aethylum chloratum*, *Aether hydrochloratus s. muriaticus*, Chloräthyl, Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther.

Das Monochloräthan entsteht, wie bereits erwähnt, als erstes Product bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan. Um dasselbe darzustellen, sättigt man gewöhnlich absoluten Aethylalkohol unter guter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, lässt die Mischung einige Tage in einem geschlossenen Gefässe an einem kühlen Orte stehen und destillirt dann im Wasserbade. Das hierbei sich entwickelnde Chloräthyl wird zunächst durch Wasser von 25° C. geleitet, dann mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich in Gefässen, welche unter 0° abgekühlt sind, verdichtet.

Auch durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine anfangs abgekühlte, dann (nach der Sättigung) erwärmte Lösung von 1 Thl. wasserfreien Chlorzinks in 2 Thln. Alkohol von 95 Proc., sowie durch allmäligen Zusatz von 3 Thln. englischer Schwefelsäure zu einem Gemisch aus 2 Thln. Kochsalz und 1 Thl. Alkohol von 95 Vol.-Proc. und schliessliches Erwärmen der Mischung lässt sich das Chloräthyl darstellen.

Das Monochloräthan ist eine äusserst flüchtige, leicht entzündliche, mit grün gesäumter Flamme brennende, farblose Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,9214 bei 0°, welche bei 12° C. siedet. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. $SbCl^5$ führt es in Aethylenchlorid: $CH^2Cl—CH^2Cl$ über (siehe S. 160).

Das Monochloräthan fand früher unter obigen Bezeichnungen in mehr oder minder reinem Zustande, bezüglich in alkoholischer Lösung, arzneiliche Anwendung. Gegenwärtig kommt es in zugeschmolzenen, in eine Capillare ausgezogenenen Glasröhren von 10 g Inhalt, behufs Anwendung als Anästheticum, in den Handel. Ein Gemisch aus CH^3Cl und C^2H^5Cl wird als „Coryl" bezeichnet.

α-Dichloräthan oder Aethylidenchlorid: $\begin{matrix} CHCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$.

Moleculargewicht: 99.

(In 100 Theilen, C: 24,24; H: 4,04; Cl: 71,72.)

Syn.: *Aethylidenum bichloratum*, *Aethylidenum chloratum*.

Geschichtliches. Das Aethylidenchlorid ist zuerst von Regnault durch Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan dargestellt und später von Würtz (1857), von Geuther (1858) und von Beilstein (1859) näher untersucht worden. Auf Vorschlag von Liebreich findet das Aethylidenchlorid seit 1870 beschränkte Anwendung als Anästheticum.

Das Aethylidenchlorid ist, wie bereits erwähnt, isomer mit dem Aethylenchlorid, und zwar findet die Isomerie dieser beiden Verbindungen

eine einfache Erklärung durch die verschiedene Stellung, welche die beiden Chloratome zu den beiden Kohlenstoffatomen einnehmen. Beide Verbindungen sind aufzufassen als Dichloräthane: $C^2H^4Cl^2$, d. h. Aethan: C^2H^6, in dem zwei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt sind. Während jedoch in dem Aethylenchlorid die beiden Chloratome symmetrisch zu beiden Kohlenstoffatomen gelagert sind, d. h. an jedes Atom Kohlenstoff auch ein Atom Chlor gebunden ist, stehen in dem Aethylidenchlorid die beiden Chloratome nur mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung:

$$\begin{array}{c} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$$

Aethylenchlorid — Aethylidenchlorid.

Das zweiwerthige Radical $\begin{array}{l} CH^2- \\ | \\ CH^2- \end{array}$ bezeichnet man als Aethylen, das damit isomere Radical $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH= \end{array}$ als Aethyliden, die von beiden abgeleiteten Chlorverbindungen, daher als Aethylenchlorid und als Aethylidenchlorid.

Das Aethylidenchlorid entsteht, wie bereits oben erwähnt, bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan und auf Monochloräthan. Dasselbe wird ferner gebildet bei der Wechselwirkung von Acetaldehyd und Phosphorpentachlorid, von Acetaldehyd und Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, sowie als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorals (siehe dort).

Darstellung. 100 Thle. Phosphorpentachlorid, welche sich in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben befinden, werden nach und nach unter Umschwenken, in kleinen Portionen, mit 22 bis 23 Theilen reinen Acetaldehyds (Paraldehyd) übergossen. Ist aller Aldehyd eingetragen und alles Phosphorpentachlorid gelöst, so bringt man den Kolben mit einem absteigenden Kühler in Verbindung und unterwirft den Inhalt der Destillation im Wasserbade bei einer 60 bis 80° nicht übersteigenden Temperatur:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \end{array} + PCl^5 = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array} + POCl^3$$

Acetaldehyd	Phosphorpentachlorid	Aethylidenchlorid	Phosphoroxychlorid.
(44)	(208,5)	(99)	(153,5)

Bei vorsichtig geleiteter Destillation geht nur das bei 58,5° siedende Aethylidenchlorid über, wogegen das erst bei 110° siedende Phosphoroxychlorid und das in geringer Menge gebildete, bei 147° siedende β-Tetrachloräthan als Rückstand in dem Kolben verbleiben.

Das so gewonnene Destillat ist hierauf durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) zu entsäuern, mit Chlorcalcium (*Calcium chlorat. fusum*) zu entwässern, schliesslich im Wasserbade aus einer tubulirten Retorte (vergleiche Fig. 21 auf Seite 147), mit eingesenktem Thermometer, zu rectificiren und sind die zwischen 58 und 59° C. übergehenden Antheile zu sammeln.

Eigenschaften. Das Aethylidenchlorid ist eine farblose, chloroformartig riechende, süsslich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 58,5° C. siedet. Das specifische Gewicht des Aethylidenchlorids beträgt bei 0°

2,10, bei 15° C. 1,181 bis 1,182. In Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Das Aethylidenchlorid brennt mit grün gesäumter, russender Flamme, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Durch Erwärmen mit $SbCl^5$ geht das Aethylidenchlorid in β-Trichloräthan: $CHCl^2—CH^2Cl$, über.

Concentrirte Schwefelsäure wird beim Schütteln mit Aethylidenchlorid schon in der Kälte gebräunt. Alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Kupferlösung s. unter Traubenzucker) wird in der Hitze nicht davon reducirt (Unterschied vom Chloroform). Alkoholische Kalilauge wirkt in der Kälte nicht auf Aethylidenchlorid ein, beim Kochen damit entsteht gasförmiges Monochloräthylen oder Vinylchlorid: C^2H^3Cl. Vom Chloroform unterscheidet sich das Aethylidenchlorid durch den Siedepunkt, das specifische Gewicht und die auf S. 143 und 144 angegebenen Reactionen, welche nur das Chloroform, nicht aber das Aethylidenchlorid liefert. Von dem isomeren Aethylenchlorid weicht das Aethylidenchlorid besonders durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, den Siedepunkt und das specifische Gewicht ab (siehe dort).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Aethylidenchlorids ergiebt sich durch das specif. Gewicht: 1,181 bis 1,182 bei 15° C., den constanten Siedepunkt: 58 bis 59° C., die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und die Abwesenheit von freiem Chlor, Salzsäure und Aldehyd (vergl. die Prüfung des Chloroforms).

Eine Beimengung von Chloroform oder von Aethylenchlorid würde das specifische Gewicht und den Siedepunkt des Aethylidenchlorids erhöhen. Um das Aethylidenchlorid direct auf Chloroform zu prüfen, löse man etwa 1 g in der zehnfachen Menge alkoholischer Kalilauge (1 : 5), füge einen bis zwei Tropfen Anilin zu und erwärme die Mischung gelinde: es mache sich kein Geruch nach Isobenzonitril bemerkbar (s. unter Chloroform). Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit einer Spur Chloroform aus.

β-Dichloräthan oder Aethylenchlorid: $\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}$.

Moleculargewicht: 99.

(In 100 Theilen, C: 24,24; H: 4,04; Cl: 71,72.)

Syn.: *Aethylenum bichloratum*, *Aethylenum chloratum*, *Elaylum chloratum*, *Liquor hollandicus*, Aethylendichlorid, Aethylenchlorür, Elaylchlorür, Oel der holländischen Chemiker.

Geschichtliches. Das Aethylenchlorid ist im Jahre 1795 durch die vier holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburg in Amsterdam entdeckt worden und hat daher die Bezeichnung „Oel der holländischen Chemiker oder *Liquor hollandicus*" erhalten.

Das Aethylenchlorid entsteht als Nebenproduct bei der Chloraldarstellung, sowie durch directe Vereinigung von Aethylen und Chlor. Dasselbe scheint nicht bei der directen Einwirkung von Chlor auf Aethan oder auf Monochloräthan gebildet zu werden. Dagegen wird Aethylen-

chlorid in reichlicher Menge gebildet, wenn äquivalente Mengen C^2H^5Cl und $SbCl^5$ in einem geschlossenen Rohre einige Stunden im Wasserbade erhitzt werden. Ueber die Isomerie von Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid siehe S. 51 und 158.

Darstellung. Zur Darstellung des Aethylenchlorids leitet man gleiche Volume Aethylen (siehe S. 121) und Chlorgas, beide im getrockneten Zustande, derartig in einen tubulirten, gläsernen Spitzballon (Fig. 23), dass in letzterem das eine Gas von der einen, das andere Gas von der anderen Seite eintritt. Die Verbindung des Aethylens mit dem Chlor findet unmittelbar, und zwar unter Wärmeentwickelung, statt:

$$C^2H^4 + 2\,Cl = C^2H^4Cl^2.$$

Das hierdurch gebildete Aethylenchlorid verdichtet sich an den Wänden des Spitzballons und fliesst durch die Spitze desselben in das sorgfältig gekühlte Sammelgefäss ab, aus welchem etwa unverbunden gebliebenes Gas durch ein Abzugsrohr entweichen kann.

Fig. 23.



Das auf diese Weise gebildete Aethylenchlorid ist zunächst durch wiederholtes Schütteln mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) zu entsäuern, dann mit concentrirter Schwefelsäure, zur Zerstörung kleiner Mengen gleichzeitig gebildeter, anderweitiger Chlorverbindungen, so oft durchzuschütteln, bis dieselbe nicht mehr geschwärzt wird, schliesslich nach dem Abheben aus einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer im Wasserbade zu rectificiren (vergl. Fig. 21 auf S. 146) und die bei 84 bis 86° C. übergehenden Antheile zu sammeln.

Eigenschaften. Das Aethylenchlorid bildet eine farblose, chloroformartig riechende, süsslich schmeckende Flüssigkeit, welche bei 85° C. siedet und bei 0° ein specif. Gewicht von 1,280, bei 15° C. von 1,2545 besitzt. Das Aethylenchlorid brennt mit grün gesäumter, russender Flamme, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. In Wasser ist das Aethylenchlorid fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Aethylenchlorid nicht angegriffen. Durch Antimonpentachlorid erleidet es bei 100° C. keine wesentliche Veränderung. Alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Kupferlösung) wird auch in der Wärme nicht durch Aethylenchlorid reducirt (Unterschied vom Chloroform). Vom Chloroform unterscheidet sich das Aethylenchlorid ferner durch den Siedepunkt, das specifische Gewicht und das Fehlen der auf S. 143 und 144 angegebenen, nur das Chloroform kennzeichnenden Reactionen, von dem Aethylidenchlorid durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, durch den Siedepunkt und das specifische Gewicht.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Aethylenchlorid in Monochloräthylen oder Vinylchlorid: $CH^2 = CHCl$, ein farbloses, knoblauchartig riechendes, bei -18^0 condensirbares Gas, verwandelt:

$$C^2H^4Cl^2 + KOH = C^2H^3Cl + KCl + H^2O.$$

Das Vinylchlorid vereinigt sich direct mit zwei Atomen Chlor zu β-Trichloräthan: $\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$, welches isomer mit dem α-Trichloräthan ist, das durch directe Einwirkung von Chlor auf Aethan gebildet wird (siehe S. 156). Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich von dem β-Trichloräthan abermals Chlorwasserstoff ab, und es entsteht ein Dichloräthylen: $C^2H^2Cl^2$, welches seinerseits durch Aufnahme von zwei Atomen Chlor in β-Tetrachloräthan: $\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$, übergeht.

Durch wiederholte Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und Addition von Chlor kann man so von dem Aethylenchlorid einerseits leicht zu gechlorten Aethanen, andererseits aber auch zu gechlorten Aethylenen gelangen. Die hierbei entstehenden Producte sind folgende:

Gechlorte Aethane	Gechlorte Aethylene
$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$ Siedepunkt 85° C. β-Dichloräthan oder Aethylendichlorid	$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CH^2 \end{array}$ Siedepunkt −18° C. Monochloräthylen oder Vinylchlorid
$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}$ Siedepunkt 112° C. β-Trichloräthan oder Chloräthylendichlorid	$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CHCl \end{array}$ Siedepunkt +37° C. Dichloräthylen oder Acetylendichlorid
$\begin{array}{l} CHCl^2 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$ Siedepunkt 147° C. β-Tetrachloräthan oder Dichloräthylendichlorid	$\begin{array}{l} CCl^2 \\ \| \\ CHCl \end{array}$ Siedepunkt 88° C. Trichloräthylen
$\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CHCl^2 \end{array}$ Siedepunkt 158° C. Pentachloräthan	$\begin{array}{l} CCl^2 \\ \| \\ CCl^2 \end{array}$ Siedepunkt 121° C. Tetrachloräthylen oder Perchloräthylen
$\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CCl^3 \end{array}$ Siedepunkt 184° C. Hexachloräthan oder Perchloräthan	

Von den gechlorten Aethanen, welche auf diese Weise aus dem Aethylenchlorid erhalten werden, ist das Tri- und Tetrachloräthan nur isomer, das Penta- und Hexachloräthan dagegen identisch mit den durch directe Einwirkung von Chlor auf Aethan entstehenden Producten (vergl. Seite 155 und 156). Lässt man auf Aethylenchlorid Chlor einwirken, so werden je nach der Dauer der Einwirkung ein, zwei, drei oder alle Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt,

und ebenfalls, wie schon auf S. 156 angedeutet, die in vorstehender Zusammenstellung enthaltenen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexachloräthane gebildet.

Das Aethylenchlorid findet als locales Anästheticum beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Aethylenchlorids ergiebt sich durch das specif. Gewicht: 1,2545 bei 15° C., den constanten Siedepunkt: 84 bis 86° C., die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und die Abwesenheit von freiem Chlor und von Salzsäure (vergl. Prüfung des Chloroforms). Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur das Aethylenchlorid mit einem gleichen Volumen concentrirter reiner Schwefelsäure, so erleidet letztere bei vollständiger Reinheit des Präparates erst nach mehreren Stunden eine schwache Bräunung *).

Ueber die Prüfung auf Chloroform siehe unter Aethylidenchlorid.

α-Trichloräthan: $CH^3—CCl^3$.

Syn.: Methylchloroform, Aethenyltrichlorid.

Das vorübergehend als Anästheticum verwendete α-Trichloräthan entsteht beim Einleiten von Chlor in Aethylidenchlorid und Rectification der hierbei gebildeten Producte. Farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 75° C. und vom specif. Gewicht 1,346 bei 15° C. Durch Einwirkung von Aluminiumjodid geht das Methylchloroform in das in Octaëdern krystallisirende, bei 92° C. schmelzende Methyljodoform: $CH^3—CJ^3$, über.

Aether anaestheticus.

Syn.: *Aether anaestheticus* von Aran, — von Mialhe, — von Wiggers.

Unter obigen Bezeichnungen fand früher eine Flüssigkeit als Anästheticum Anwendung, welche ihrer Zusammensetzung nach als ein Gemenge von Aethylidenchlorid, α-Trichloräthan, α-Tetrachloräthan, Pentachloräthan und zum Theil auch Hexachloräthan zu betrachten ist.

Der sogenannte Aran'sche Aether wird erhalten bei längerer Einwirkung von Chlor auf Monochloräthan oder auf Aethylidenchlorid. Um denselben darzustellen, bringt man ein beliebiges Quantum Aethylidenchlorid in einen Cylinder, bedeckt dasselbe mit einer Schicht Wasser und leitet bei zerstreutem Tageslichte langsam so lange Chlor ein, bis das specifische Gewicht der unteren Flüssigkeitsschicht annähernd auf 1,60 gestiegen ist. Das auf diese Weise erhaltene Product ist alsdann durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) zu entsäuern, hierauf mittelst Chlorcalcium zu entwässern und schliesslich zu rectificiren.

Der Aran'sche Aether ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von 1,55 bis 1,60 specif. Gewicht, welche zwischen 110 und 150° siedet. Durch Einwirkung von Luft und Licht erleidet derselbe sehr leicht eine Zersetzung.

*) Die Handelssorten färben die Schwefelsäure meist sofort mehr oder minder bräunlich.

Hexachloräthan: C^2Cl^6.

Syn.: *Carboneum trichloratum, Carboneum sesquichloratum*, Dreifach-Chlorkohlenstoff, Kohlensesquichlorid *), Perchloräthan.

Das Hexachloräthan ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aethan oder auf ein Chlorsubstitutionsproduct desselben. Das Hexachloräthan wird entsprechend dem Tetrachlormethan (s. S. 147) bereitet durch Einleiten von trocknem Chlor im Sonnenlichte in siedendes Aethylen- oder Aethylidenchlorid, bis keine Entwickelung von Chlorwasserstoff mehr stattfindet. Die nach dem Erkalten schliesslich erstarrende Masse ist zwischen Fliesspapier zu pressen und alsdann aus Alkohol umzukrystallisiren.

Das Hexachloräthan bildet farblose, rhombische Krystalle von campherartigem Geruche. Das specif. Gewicht desselben beträgt 2,0. Das Hexachloräthan schmilzt und siedet bei 184° C. In Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Das Hexachloräthan hat früher beschränkte arzneiliche Anwendung gegen die asiatische Cholera gefunden.

Die von dem Aethan sich ableitenden Bromsubstitutionsproducte entsprechen sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihrer Darstellungsweise und in ihren Eigenschaften den im Vorstehenden beschriebenen Chlorsubstitutionsproducten dieses Kohlenwasserstoffs. Die überwiegende Mehrzahl der bromirten Aethane bildet farblose, ätherisch riechende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten. Das **Pentabromäthan** und das **Hexabromäthan** sind feste, nicht unzersetzt destillirbare Verbindungen.

Monobromäthan: C^2H^5Br.

Moleculargewicht: 109.

(In 100 Theilen, C: 22,02; H: 4,59; Br: 73,39.)

Syn.: *Aethylum bromatum, Aether hydrobromicus, Aether bromatus*, Bromäthyl, Aethylbromid, Aethylbromür, Bromwasserstoffäther.

Darstellung. Behufs Darstellung des Bromäthyls trägt man in ein abgekühltes Gemenge von 1 Thl. amorphen Phosphors und 6 Thln. absoluten Aethylalkohols allmälig 6 Thle. Brom ein, lässt 24 Stunden stehen und destillirt alsdann unter guter Kühlung das gebildete Bromäthyl im Wasserbade ab. Das Destillat wird hierauf mit verdünnter Sodalösung (1 : 10) geschüttelt, das abgeschiedene Bromäthyl von der darüber stehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt, mittelst Chlorcalcium entwässert und schliesslich im Wasserbade rectificirt (vergl. Fig. 21, S. 146).

Für medicinische Zwecke wird speciell folgende Bereitungsweise des Bromäthyls empfohlen. 70 g Alkohol von 95 Proc. werden mit 120 g reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben gemischt, der Kolben mit einem Kühler verbunden und der erkalteten Mischung allmälig, unter Abkühlung,

---

*) Entsprechend der alten Formelschreibweise: C^2Cl^3 (C = 6).

120 g gepulvertes Bromkalium zugefügt. Nach einiger Zeit werde die Mischung bei mässiger Wärme im Sandbade der Destillation unterworfen, das unter guter Kühlung erhaltene Destillat zunächst wiederholt mit Wasser geschüttelt und dann mit dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure, unter häufigem Umschütteln, 12 Stunden lang in Berührung gelassen (zur Entfernung von beigemengtem Aethyläther). Das von der Schwefelsäure getrennte Bromäthyl werde schliesslich, wie oben erörtert, behandelt. 99 Thle. des so gewonnenen Bromäthyls sind für den arzneilichen Gebrauch, zur Erzielung grösserer Haltbarkeit, mit 1 Thl. absoluten Alkohols zu mischen.

Eigenschaften. Das reine Monobromäthan bildet eine farblose, ätherisch und zugleich etwas chloroformartig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,4735 bei 15° C., welche bei 38,8° C. siedet. In Wasser ist das Bromäthyl nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. Durch einstündiges Erhitzen mit einer äquivalenten Menge Brom im geschlossenen Rohre geht es, bei Gegenwart von etwas metallischem Eisen, bei 100° C. in Aethylenbromid: $CH^2Br—CH^2Br$, über.

Da das Bromäthyl unter dem Einflusse von Luft und Licht eine Gelbfärbung durch abgeschiedenes Brom erleidet, so ist es wohlverschlossen im Dunkeln aufzubewahren.

Das Monobromäthan findet unter obigen Namen als Anästheticum arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das officinelle Präparat zeige keinen unangenehm stechenden Geruch. Es siede bei 38 bis 40° C. und zeige ein specif. Gewicht von 1,453 bis 1,457. Werden 5 ccm davon mit 5 ccm Wasser einige Secunden geschüttelt und alsdann von dem Wasser sofort 2 bis 3 ccm abgehoben, so reagire dies neutral und werde durch Silbernitratlösung nicht verändert.

Werden 5 ccm Monobromäthan, vor Licht geschützt, mit 5 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Glase häufig geschüttelt, so darf sich letztere, auch nach einer Stunde, nicht gelb färben (fremde Bromverbindungen).

Von dem giftigen Aethylenbromid unterscheidet sich das Monobromäthan durch das specifische Gewicht und den Siedepunkt (s. unten), von dem Chloroform durch das Nichteintreten der Isonitril- und Resorcinreaction (vergl. Seite 144).

Die weiteren Bromsubstitutionsproducte des Aethans, welche zum Theil nur noch wenig untersucht sind, haben bis jetzt keine praktische Verwendung gefunden, es mag daher für den Zweck dieses Buches genügen, die Siedepunkte der beiden Dibromäthane anzugeben, deren Eigenschaften im Allgemeinen denen der entsprechenden Chloräthane gleichen:

$CHBr^2$ | CH^3 Siedepunkt 107 bis 108° C. specif. Gewicht 2,103 bei 15° C.	CH^2Br | CH^2Br Siedepunkt 130° C. specif. Gewicht 2,179 bei 20° C.
α-Dibromäthan oder Aethylidenbromid	β-Dibromäthan oder Aethylenbromid
Durch Erhitzen von C^2H^5Br und Brom auf 170° C. darstellbar.	Durch Einleiten von Aethylen in Brom unter Wasser darstellbar.

Beide Dibromäthane werden durch alkoholische Kalilauge in das bei 16° C. siedende Vinylbromid: C^2H^3Br, übergeführt, welches durch Einwirkung von

Brom in das bei 187 bis 188° C. siedende Tribromäthan: $CH^2Br-CHBr^2$ übergeht.

Von den Jodsubstitutionsproducten des Aethans sind bis jetzt nur das Monojodäthan: C^2H^5J, und die beiden Dijodäthane: $C^2H^4J^2$, näher bekannt.

Monojodäthan. C^2H^5J.

Moleculargewicht: 156.

(In 100 Theilen, C: 15,38; H: 3,21; J: 81,41.)

Syn.: *Aethylum jodatum*, *Aether hydrojodicus*, Jodäthyl, Aethyljodid, Aethyljodür, Jodwasserstoffäther.

Die Darstellung des Monojodäthans geschieht entsprechend der des Monojodmethans (s. dort) durch Zusammenbringen von 1 Thl. amorphen Phosphors, 5 Thln. absoluten Aethylalkohohols und 10 Thln. Jod.

Das Jodäthyl bildet eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, ätherartig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,9755 bei 0°, 1,9444 bei 14,5° C. und dem Siedepunkte 72,3° C.

Das Jodäthyl findet nur noch eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Das α-Dijodäthan oder das Aethylidenjodid, H^3C-CHJ^2 (durch Einwirkung von Al^2J^6 auf CH^3-CHCl^2 darstellbar), bildet eine bei 177 bis 179° siedende Flüssigkeit; das β-Dijodäthan oder das Aethylenjodid: JH^2C-CH^2J (durch Einleiten von C^2H^4 in alkoholische, überschüssiges Jod enthaltende Jodlösung darstellbar), farblose, bei 81 bis 82° C. schmelzende Krystalle.

Auch von den übrigen Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe und der Aethylenreihe sind zahlreiche Halogenabkömmlinge nach Methoden dargestellt worden, welche denen entsprechen, die zur Gewinnung der halogensubstituirten Methane und Aethane Verwendung finden. Die Zahl dieser Halogenabkömmlinge ist naturgemäss eine um so grössere, je kohlenstoffreicher die betreffenden Kohlenwasserstoffe sind.

Von den mehrfach substituirten Ethanen lassen sich besonders leicht die Bromide der normalen Kohlenwasserstoffe darstellen, indem man die Monosubstitutionsproducte derselben mit einer berechneten Menge Brom und etwas metallischem Eisen erwärmt. Hierbei findet Substitution stets an demjenigen Kohlenstoffatom statt, welches dem bereits bromhaltigen benachbart ist. Das Propan nimmt hierbei schliesslich 3, das N. Butan 4, das N. Pentan 5, das N. Hexan 6 Atome Brom auf, die je an die verschiedenen Kohlenstoffatome einzeln vertheilt sind.

Die Halogenabkömmlinge der Kohlenwasserstoffe mit drei oder mehr Atomen Kohlenstoffgehalt, deren Anzahl in Folge zahlreicher Isomerien eine ausserordentlich grosse ist, haben bis jetzt keine praktische, speciell arzneiliche Verwendung gefunden.

Halogenverbindungen des Propans	Siedepunkte	Halogenverbindungen des Butans etc.	Siedepunkte
$CH^3—CH^2—CH^2Cl$ . . .	46° C.	C^4H^9J N. Butyljodid . .	130° C.
$CH^3—CH^2—CH^2Br$ . . .	70° „	„ Sec. „ . .	117,5° „
$CH^3—CH^2—CH^2J$ . . .	102° „	„ Iso- „ . .	120° „
$CH^3—CHCl—CH^3$ . . .	36° „	„ Tert. „ . .	99° „
$CH^3—CHBr—CH^3$ . . .	59° „	$C^5H^{11}J$ N. Amyljodid . .	152° „
$CH^3—CHJ—CH^3$	89° „	„ Iso- „ . .	148° „
$CH^3—CHCl—CH^2Cl$ . .	97° „	$C^6H^{13}J$ N. Hexyljodid . .	180° „
$CH^2Cl—CH^2—CH^2Cl$ . .	119° „	„ Sec. „ . .	167° „
$CH^3—CH^2—CHCl^2$ . . .	86° „	$C^7H^{15}J$ N. Heptyljodid .	203° „
$CH^3—CCl^2—CH^3$	69° „	$C^8H^{17}J$ N. Octyljodid . .	225° „
$CH^3—CHBr—CH^2Br$ . .	141° „	$C^{16}H^{33}J$ Cetyljodid . . .	Schmelzp.: 22° C.
$CH^2Br—CH^2—CH^2Br$ . .	165° „		
$CH^3—CH^2—CHBr^2$ . . .	130° „		
$CH^3—CBr^2—CH^3$	114° „		

c) Alkohole.

Mit dem Namen **Alkohole** bezeichnet man eine grosse Gruppe organischer, den Hydroxyden der anorganischen Chemie entsprechender Verbindungen, welche aufzufassen sind als Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Hydroxylgruppen: OH, ersetzt sind. Je nach der Anzahl von Hydroxylgruppen, welche in einem Alkohol enthalten sind, bezeichnet man denselben als einen ein-, zwei-, drei- oder mehratomigen, oder als einen ein-, zwei-, drei- oder mehrsäurigen, z. B.:

Einatomige Alkohole:	Zweiatomige Alkohole:
$CH^3 . OH$ Methylalkohol	$C^2H^4(OH)^2$ Aethylenglycol
$C^2H^5 . OH$ Aethylalkohol	$C^3H^6(OH)^2$ Propylenglycol
$C^3H^7 . OH$ Propylalkohol	$C^4H^8(OH)^2$ Butylenglycol
Dreiatomiger Alkohol:	**Vieratomiger Alkohol:**
$C^3H^5(OH)^3$ Glycerin	$C^4H^6(OH)^4$ Erythrit
Fünfatomiger Alkohol:	**Sechsatomiger Alkohol:**
$C^6H^7(OH)^5$ Quercit	$C^6H^8(OH)^6$ Mannit

etc.

Die Kohlenwasserstoffreste, welche mit Hydroxyl: OH, zu einem einatomigen Alkohole verbunden sind, fungiren als einwerthige Alkoholradicale oder Alkyle, z. B.: CH^3, Methyl; C^2H^5, Aethyl; C^3H^7, Propyl; die Kohlenwasserstoffreste, welche mit zwei Hydroxylen: OH, zu zweiatomigen Alkoholen verbunden sind, als zweiwerthige Alkoholradicale oder Alkylene, z. B.: C^2H^4, Aethylen; C^3H^6, Propylen; C^4H^8, Butylen; die Kohlenwasserstoffreste der dreiatomigen Alkohole als dreiwerthige Alkoholradicale, die der n-atomigen Alkohole als n-werthige Alkoholradicale (vergl. S. 29, 43 und S. 80).

Der generelle Name „Alkohole" ist von dem Hauptrepräsentanten dieser Verbindungsclasse, dem Weingeist oder Aethylalkohol, entlehnt, welcher bereits seit dem 16. Jahrhundert mit diesem Namen bezeichnet wird.

Die Alkohole verhalten sich gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent. Sie haben ferner die gemeinsame Eigenschaft, den Wasserstoff

der Hydroxylgruppe leicht gegen Säureradicale auszutauschen, und so salzartige Verbindungen zu bilden, welche man als zusammengesetzte Aether bezeichnet. Letztere Eigenschaft der Alkohole giebt ein Mittel an die Hand, um zu entscheiden, wie viel Hydroxylgruppen in denselben enthalten sind oder wie vielatomig der betreffende Alkohol ist — Bestimmung der Atomigkeit. Kann in einem Alkohol nur ein Atom Wasserstoff durch ein einwerthiges Säureradical, z. B. Acetyl: C^2H^3O, oder Benzoyl: C^7H^5O, ersetzt werden, so enthält derselbe nur eine Hydroxylgruppe und ist also ein einatomiger; können dagegen in einen Alkohol zwei oder mehrere einwerthige Säureradicale eingeführt werden, so ist derselbe ein zwei- oder mehratomiger:

$C^2H^5.OH$	+	$C^2H^3O.Cl$	=	$C^2H^5.OC^2H^3O$	+	HCl
Aethylalkohol		Acetylchlorid		Essigäther		Chlorwasserstoff
$C^6H^8(OH)^6$	+	$6\,C^2H^3O.Cl$	=	$C^6H^8(OC^2H^3O)^6$	+	$6\,HCl$
Mannit		Acetylchlorid		Hexaacetylmannit		Chlorwasserstoff.

Wirkt Kalium oder Natrium auf die Alkohole, besonders die einatomigen, ein, so findet ein Austausch des Hydroxylwasserstoffs gegen diese Metalle, unter Entwickelung von Wasserstoff, statt, z. B.:

$CH^3.OH$	+	K	=	$CH^3.OK$	+	H
Methylalkohol		Kalium		Kaliummethylat		Wasserstoff
$C^2H^4(OH)^2$	+	$2\,Na$	=	$C^2H^4(ONa)^2$	+	$2\,H$
Aethylenglycol		Natrium		Natriumäthylenat		Wasserstoff.

Die auf diese Weise entstehenden Metallverbindungen der Alkohole bezeichnet man als Alkylate oder Alkylenate, je nachdem sich dieselben von einem ein- oder zweiatomigen Alkohol ableiten. Jodalkyl führt diese Alkylate und Alkylenate in Aether über (s. dort).

1. Einatomige Alkohole: $C^nH^{2n+1}.OH$.

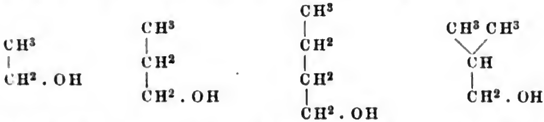
Die einatomigen Alkohole, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl: OH, ableiten, oder die sogenannten Carbinole*) entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+2}O$ oder $C^nH^{2n+1}.OH$, worin n durch die Zahlen 1 bis 30 ersetzt sein kann. Je nach der Stellung, welche die Hydroxylgruppe: OH, zu den in den einatomigen Alkoholen enthaltenen Kohlenstoffatomen einnimmt, unterscheidet man primäre einatomige Alkohole, secundäre einatomige Alkohole und tertiäre einatomige Alkohole.

*) D. h. Alkohole, die sich von dem Methylalkohol oder dem Carbinol: $CH^3.OH$, durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale ableiten, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CH^3\;C^2H^5 \\ \diagdown\;\diagup \\ CH.OH \end{matrix}$$

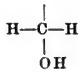
Methylcarbinol — Methyläthylcarbinol etc.

a) Die primären Alkohole enthalten die Hydroxylgruppe an einem endständigen, primär gebundenen Kohlenstoffatome, d. h. die Hydroxylgruppe ist an ein Kohlenstoffatom gelagert, welches nur noch mit einem Kohlenstoffatome in Verbindung steht, z. B.:

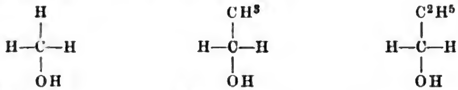


Aethylalkohol — Propylalkohol — Norm. Butylalkohol — Isobutylalkohol.

Die primären Alkohole enthalten in Folge dieser Bindungsweise sämmtlich das Hydroxyl: OH, in Gestalt der einwerthigen, endständigen Gruppe:

$—CH^2 . OH$ oder 

und können in Folge dessen aufgefasst werden als Methylalkohol oder Carbinol: $CH^3.OH$, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

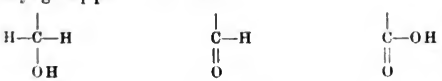


Methylalkohol oder Carbinol — Aethylalkohol oder Methylcarbinol — Propylalkohol oder Aethylcarbinol.

etc.

Besonders charakteristisch für die primären Alkohole ist das Verhalten bei der Oxydation. Hierbei liefern dieselben zunächst einen Aldehyd und bei weiterer Oxydation eine einbasische organische Säure, welche beide die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, wie der der Oxydation unterworfene Alkohol.

Die einwerthige Gruppe $CH^2.OH$ — die primäre Alkoholgruppe — geht bei der Oxydation der primären Alkohole zunächst in die ebenfalls einwerthige Aldehydgruppe COH über, und diese bei der weiteren Einwirkung von Sauerstoff in die einwerthige Säuregruppe — Carboxylgruppe — CO.OH:



$—CH^2 . OH$ — $—COH$ — $—CO . OH$

$$CH^3-CH^2-CH^2.OH + O = CH^3-CH^2-COH + H^2O$$

Primärer Propylalkohol — Sauerstoff — Propionsäurealdehyd — Wasser

$$CH^3-CH^2-COH + O = CH^3-CH^2-CO.OH$$

Propionsäurealdehyd — Sauerstoff — Propionsäure.

b) Die **secundären Alkohole** enthalten die Hydroxylgruppe: OH, an einem secundär gebundenen Kohlenstoffatome, d. h. die Hydroxylgruppe ist an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches noch mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, z. B.:

$$CH^3-CH.OH-CH^3 \qquad CH^3-CH^2-CH.OH-CH^3$$

Secundärer Propylalkohol — Secundärer Butylalkohol.

Die secundären Alkohole enthalten in Folge dieser Bindungsweise sämmtlich das Hydroxyl: OH, in Gestalt der zweiwerthigen Gruppe:

$$-CH.OH- \quad \text{oder} \quad H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$$

und können in Folge dessen aufgefasst werden als Methylalkohol oder Carbinol: $CH^3.OH$, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.:

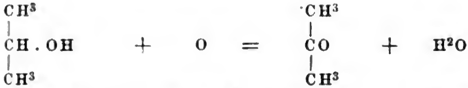
$$H-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-H \qquad H-\overset{CH^3}{\underset{OH}{C}}-CH^3 \qquad H-\overset{C^2H^5}{\underset{OH}{C}}-CH^3$$

Methylalkohol oder Carbinol — Secund. Propylalkohol oder Dimethylcarbinol — Secund. Butylalkohol oder Aethylmethylcarbinol.

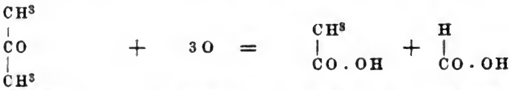
Der kohlenstoffärmste secundäre Alkohol muss naturgemäss drei Atome Kohlenstoff enthalten.

Bei der Oxydation liefern die secundären Alkohole zunächst durch Umwandlung der secundären Alkoholgruppe CH.OH in die Gruppe CO — Carbonylgruppe — Ketone, welche ihrerseits dann bei der weiteren Oxydation in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte zerfallen:

$$H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \qquad \overset{|}{\underset{|}{C}}=O$$



Secundärer Propylalkohol — Sauerstoff — Dimethylketon (Aceton) — Wasser



Dimethylketon — Sauerstoff — Essigsäure — Ameisensäure.

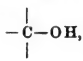
c) Die **tertiären Alkohole** enthalten die Hydroxylgruppe an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom, d. h. die Hydroxylgruppe ist an ein Kohlenstoffatom gelagert, welches noch mit drei anderen in Verbindung steht, z. B.:



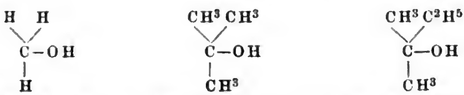
Tertiärer Butylalkohol — Tertiärer Amylalkohol.

Der kohlenstoffärmste tertiäre Alkohol muss naturgemäss wenigstens vier Atome Kohlenstoff enthalten.

Die tertiären Alkohole enthalten das Hydroxyl: OH, in Gestalt der dreiwerthigen tertiären Alkoholgruppe C.OH:



sie erscheinen daher als Methylalkohol oder Carbinol: $CH^3.OH$, in welchem drei Atome Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind:



Methylalkohol oder Carbinol — Tert. Butylalkohol oder Trimethylcarbinol — Tert. Amylalkohol oder Aethyldimethylcarbinol.

Bei der **Oxydation zerfallen die tertiären Alkohole, ohne vorherige Bildung von Aldehyden oder Ketonen, unter Auflösung ihres Kohlenstoffkernes, direct in Säuren von niedigerem Kohlenstoffgehalte.**

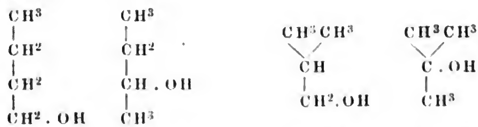
So liefert z. B. der tertiäre Butylalkohol bei der Oxydation hauptsächlich Essigsäure und Kohlensäure, neben kleinen Mengen von Ameisensäure und Propionsäure.

Die verschiedenen Arten der einatomigen Alkohole, die primären, secundären und tertiären Alkohole, unterscheiden sich somit wesentlich

von einander durch die Producte, welche dieselben bei der Oxydation liefern. Will man daher entscheiden, ob ein einatomiger Alkohol ein primärer, secundärer oder tertiärer ist, so ist es nur erforderlich, denselben der Oxydation zu unterwerfen und die dabei auftretenden Producte näher zu studiren.

Die Unterscheidung der drei Arten von einatomigen Alkoholen kann leicht auch in der Weise geschehen, dass man dieselben zunächst durch Einwirkung von Jod und Phosphor in Jodüre verwandelt (s. S. 135), diese (0,3 bis 0,5 g) mit der doppelten Menge Silbernitrit destillirt, das Destillat mit einer Lösung von Kaliumnitrit in concentrirter Kalilauge schüttelt und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zusetzt. Erhält man hierbei eine Rothfärbung (Nitrolsäurebildung), so liegt ein primärer Alkohol vor; entsteht hierbei eine Blaufärbung, so ist der geprüfte Alkohol ein secundärer (Pseudonitrolbildung); das Ausbleiben jeder Färbung beweist dagegen, dass der fragliche Alkohol ein tertiärer ist. Ueber die Einzelheiten dieser Reaction s. V. Meyer und J. Locher, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1874, S. 1510.

Sind die Kohlenstoffatome eines einatomigen Alkoholes sämmtlich in einfacher offener, sogenannter normaler Kette (s. S. 44) mit einander verbunden, so bezeichnet man denselben als einen normalen Alkohol. Leitet sich dagegen ein einatomiger Alkohol von einem Kohlenwasserstoffe ab, welcher Seiten- oder Nebenketten (s. S. 44) enthält, so bezeichnet man denselben als einen Pseudo- oder Isoalkohol, z. B.:



Primärer Secundärer — Normalbutylalkohol

Primärer Tertiärer — Isobutylalkohol.

Vorkommen und Bildung der einatomigen Alkohole: $C^nH^{2n+1}.OH$.

Die Anfangsglieder der einatomigen Alkohole: $C^nH^{2n+1}.OH$, der Methylalkohol: $CH^3.OH$, und der Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$, finden sich fertig gebildet in einigen Pflanzen (s. S. 177 u. 183). Mehrere andere Alkohole dieser Reihe kommen in Gestalt von zusammengesetzten Aethern organischer Säuren in der Natur vor, und zwar sowohl im Pflanzenreiche als auch im Thierreiche. Einige Vertreter dieser Gruppe von Alkoholen finden sich ferner als Begleiter des Aethylalkohols: $C^2H^5.OH$, in den Producten der Gährung von Zuckerarten, vermittelst eines pflanzlichen Fermentes, der Hefe.

Die natürlich vorkommenden einatomigen Alkohole, ebenso die durch Gährung erzeugten, scheinen meist primärer Natur zu sein.

Zur künstlichen Darstellung der einatomigen Alkohole können verschiedene Methoden Verwendung finden, von denen die wichtigsten im Nachstehenden erörtert werden mögen:

1. Man führt die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe durch directe Einwirkung von Chlor in Monochlorsubstitutionsproducte über, und behandelt letztere mit einer wässerigen Lösung von Kaliumhydroxyd oder feuchtem Silberoxyd, z. B.:

$$\underset{\text{Hexan}}{C^6H^{14}} + 2\,Cl = \underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl} + HCl$$

$$\underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl} + KOH = \underset{\text{Hexylalkohol.}}{C^6H^{13}.OH} + KCl$$

Zweckmässiger ist es, jene Monochlorsubstitutionsproducte durch Erhitzen mit Silberacetat oder mit Kaliumacetat zunächst in Aether der Essigsäure überzuführen und letztere alsdann mittelst Kaliumhydroxyds in Alkohole zu verwandeln, z. B.:

$$\underset{\text{Monochlorhexan}}{C^6H^{13}Cl} + \underset{\text{Silberacetat}}{C^2H^3AgO^2} = \underset{\text{Essigsaurer Hexyläther}}{C^2H^3(C^6H^{13})O^2} + \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl}$$

$$\underset{\text{Essigsaurer Hexyläther}}{C^2H^3(C^6H^{13})O^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} = \underset{\text{Hexylalkohol}}{C^6H^{13}.OH} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{C^2H^3KO^2}$$

Je nach der Stellung, welche das Chloratom in jenen Monochlorsubstitutionsproducten der Ethane einnimmt, d. h. je nachdem dasselbe an ein primär, secundär oder tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gelagert ist (vergl. oben), wird der nach obiger Bildungsweise erzeugte Alkohol auch ein primärer, secundärer oder tertiärer sein. An Stelle der Monochlorsubstitutionsproducte können zu obigem Zwecke auch die entsprechenden Brom- und Jodverbindungen Verwendung finden.

2. Einige primäre Alkohole werden aus den Aldehyden der entsprechenden einbasischen Säuren gleichen Kohlenstoffgehaltes durch Einwirkung von Wasserstoff im *statu nascendi* dargestellt, z. B.:

$$\underset{\text{Buttersäurealdehyd}}{C^4H^8O} + 2\,H = \underset{\text{Butylalkohol.}}{C^4H^9.OH}$$

3. Eine weitere Darstellungsweise primärer Alkohole, und zwar aus den entsprechenden einbasischen Säuren gleichen Kohlenstoffgehaltes, besteht darin, dass man die Ammoniumsalze derselben durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid (Wasserentziehung) in die sogenannten Nitrile verwandelt, letztere durch nascirenden Wasserstoff in primäre Monamine überführt und aus diesen mittelst salpetriger Säure schliesslich die Alkohole erzeugt, z.B.:

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CO.ONH^4\end{array}} = 2\,H^2O + \underset{\text{Acetonitril}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CN\end{array}}$$

$$\underset{\text{Acetonitril}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CN\end{array}} + 4\,H = \underset{\text{Aethylamin}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH^2.NH^2\end{array}}$$

$$\underset{\text{Aethylamin}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH^2.NH^2\end{array}} + HNO^2 = \underset{\text{Aethylalkohol.}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH^2.OH\end{array}} + H^2O + 2\,N.$$

4. Die Ueberführung einbasischer Säuren in primäre Alkohole kann auch in der Weise realisirt werden, dass man zunächst deren Silbersalze mit einer äquivalenten Menge Jod der Destillation unterwirft, dann den hierbei gebildeten, in das Destillat übergehenden zusammengesetzten Aether durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Jodalkyl und freie Säure überführt und endlich ersteres, nachdem es durch verdünnte Kalilauge von den Säuren getrennt ist, nach 1. in einen Alkohol verwandelt, z. B:

$$\underset{\text{Silbercapronat}}{2\,C^6H^{11}AgO^2} + 2\,J = 2\,AgJ + CO^2 + \underset{\text{Caprons. Pentyläther}}{C^6H^{11}(C^5H^{11})O^2}$$

$$\underset{\text{Caprons. Pentyläther}}{C^6H^{11}(C^5H^{11})O^2} + HJ = \underset{\text{Pentyljodid}}{C^5H^{11}J} + \underset{\text{Capronsäure.}}{C^6H^{12}O^2}$$

Zur Darstellung der secundären Alkohole behandelt man gewöhnlich die entsprechenden Ketone gleichen Kohlenstoffgehalts mit nascirendem Wasserstoff (mit Natriumamalgam und Wasser), z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylketon}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{array}} + \underset{\text{Wasserstoff}}{2\,H} = \underset{\text{Secund. Propylalkohol.}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH\,.\,OH\\ |\\ CH^3\end{array}}$$

Einige secundäre Alkohole entstehen auch durch Einwirkung der Zinkalkyle (s. S. 82) auf Aldehyde oder auf Ameisensäureäther, und daraufolgende Zersetzung der hierbei zunächst gebildeten Additionsproducte durch Wasser, z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3{-}COH} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{Zn(CH^3)^2} = CH^3{-}CH\Big\langle{}^{CH^3}_{O\,.\,Zn\,.\,CH^3}$$

$$CH^3{-}CH\Big\langle{}^{CH^3}_{O\,.\,Zn\,.\,CH^3} + 2\,H^2O = \underset{\text{Secund. Propylalkohol.}}{CH^3{-}CH\Big\langle{}^{CH^3}_{OH}} + Zn(OH)^2 + CH^4$$

Auch die primären normalen Alkohole lassen sich in secundäre Alkohole verwandeln, wenn man erstere durch wasserentziehende Agentien zunächst in Alkylene verwandelt (s. S. 119) und letztere alsdann mit rauchender Jodwasserstoffsäure gelinde erwärmt. Bei dieser Behandlung wird ein Molecül HJ derartig zu den Alkylenen addirt (vergl. S. 118), dass das Jodatom in die secundäre, das Wasserstoffatom in die primäre Stelle tritt, z. B.:

$$\underset{\text{Norm. Propylalkohol}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^2\,.\,OH\end{array}} = \underset{\text{Propylen}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH\\ \|\\ CH^2\end{array}} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Propylen}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH\\ \|\\ CH^2\end{array}} + \underset{\text{Jodwasserstoff}}{HJ} = \underset{\text{Secund. Propyljodid.}}{\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CHJ\\ |\\ CH^3\end{array}}$$

Das so erhaltene secundäre Jodid kann alsdann mittelst Silberacetats, wie oben unter 1. erörtert, leicht in einen Essigsäureäther verwandelt und dieser durch Kaliumhydroxyd in einen secundären Alkohol übergeführt werden.

Primäre Alkohole, in denen die $CH^2.OH$-Gruppe mit dem Alkoholradical $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH$ oder ähnlichen Radicalen in Verbindung steht, liefern unter obigen Bedingungen tertiäre Alkohole (s. auch tert. Butyl- und Amylalkohol), z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH-CH^2.OH \quad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CH{=}CH^2 \quad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CJ-CH^3 \quad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>C(OH)-CH^3$$

Isobutylalkohol — Isobutylen — Tert. Butyljodid — Tert. Butylalkohol.

Umgekehrt kann man auch secundäre Alkohole in primäre normale Alkohole verwandeln, indem man erstere mittelst Jodphosphor in secundäre Jodide und letztere durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) in Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe überführt, z. B.:

$$\begin{array}{ccccccc} CH^3 & & & & CH^3 & & \\ | & & & & | & & \\ 3CH.OH & + & PJ^3 & = & 3CHJ & + & H^3PO^3 \\ | & & & & | & & \\ CH^3 & & & & CH^3 & & \end{array}$$

Secund. Propylalkohol — Phosphorjodür — Secund. Propyljodid — Phosphorige Säure

$$\begin{array}{ccccccc} CH^3 & & & & CH^3 & & \\ | & & & & | & & \\ CHJ & + & 2H & = & CH^2 & + & HJ \\ | & & & & | & & \\ CH^3 & & & & CH^3 & & \end{array}$$

Secund. Propyljodid — Wasserstoff — Propan — Jodwasserstoff.

Die auf diese Weise erzeugten Ethane können durch directe Einwirkung von Chlor, wobei besonders primäre Chloride entstehen, in Monochlorethane verwandelt und letztere durch Kaliumhydroxyd, bezüglich durch Silberacetat und Kaliumhydroxyd (vergl. oben) in primäre Alkohole übergeführt werden.

Die tertiären Alkohole werden meist durch längere Einwirkung der Chloride einbasischer Säuren auf die Zinkverbindungen einwerthiger Alkoholradicale (s. S. 82) in der Kälte, und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser dargestellt, z. B.:

$$\begin{array}{ccccccc} CH^3 & & & & CH^3 & & \\ | & + & 2Zn(CH^3)^2 & = & | & & \\ CO.Cl & & & & CO.ZnCH^3 & + & ZnClCH^3 \\ & & & & /\backslash & & \\ & & & & CH^3\,CH^3 & & \end{array}$$

Acetylchlorid — Zinkmethyl

$$\begin{array}{ccccccccc} CH^3 & & & & CH^3 & & & & \\ | & & & & | & & & & \\ CO.ZnCH^3 & + & 2H^2O & = & C.OH & + & Zn(OH)^2 & + & CH^4 \\ /\backslash & & & & /\backslash & & & & \\ CH^3\,CH^3 & & & & CH^3\,CH^3 & & & & \end{array}$$

Tertiärer Butylalkohol — Methan.

Den einatomigen Alkoholen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl: OH, ableiten, kommt, wie bereits oben erwähnt, die allgemeine Formel $C^nH^{2n+2}O$ oder $C^nH^{2n+1}.OH$, zu, worin n durch die Zahlen 1 bis 30 ersetzt sein kann. Die Alkohole dieser homologen Reihe sind nur zum Theil bis jetzt bekannt:

Kohlenwasserstoff	Alkohole		Schmelzpunkt	Siedepunkt
CH^4	$CH^3 . OH$	Methylalkohol	—	66°
C^2H^6	$C^2H^5 . OH$	Aethylalkohol	— 130°	78
C^3H^8	$C^3H^7 . OH$	Norm. Propylalkohol	—	97
		Isopropylalkohol	—	81
C^4H^{10}	$C^4H^9 . OH$	N. Butylalkohol	—	117
		Sec. Butylalkohol	—	99
		Isobutylalkohol	—	108
		Tert. Butylalkohol	+ 25	83
C^5H^{12}	$C^5H^{11} . OH$	N. Pentylalkohol	—	137
		Amylalkohol	—	130
		Tert. Amylalkohol etc.	—	102,5
C^6H^{14}	$C^6H^{13} . OH$	N. Hexylalkohol	—	157
C^7H^{16}	$C^7H^{15} . OH$	N. Heptylalkohol	—	175
C^8H^{18}	$C^8H^{17} . OH$	N. Octylalkohol	—	191
C^9H^{20}	$C^9H^{19} . OH$	N. Nonylalkohol	—	200
—	—		—	—
—	—		—	—
$C^{16}H^{34}$	$C^{16}H^{33} . OH$	Cetylalkohol	49	—
—	—		—	—
—	—		—	—
$C^{27}H^{56}$	$C^{27}H^{55} . OH$	Cerylalkohol	79	—
—	—		—	—
—	—		—	—
$C^{30}H^{62}$	$C^{30}H^{61} . OH$	Melissylalkohol	85	—

Die ersten zehn Glieder vorstehender Alkoholreihe sind farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, die kohlenstoffreicheren Glieder dagegen feste, nur zum Theil ohne Zersetzung flüchtige Körper. Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol sind in Wasser in jedem Mengenverhältnisse löslich; bei den kohlenstoffreicheren Alkoholen vermindert sich die Löslichkeit in Wasser in dem Maasse, wie der Kohlenstoffgehalt derselben steigt, so dass die Endglieder dieser Alkoholreihe, z. B. Cetyl-, Ceryl- und Melissylalkohol, darin vollständig unlöslich sind. Die kohlenstoffärmeren Alkohole besitzen einen geistigen, die kohlenstoffreicheren (von C^5 an) einen fuseligen Geruch, wogegen die kohlenstoffreichsten geruch- und geschmacklos sind. Alle einatomigen Alkohole sind specifisch leichter als das Wasser.

Von den isomeren Alkoholen besitzen stets die primären, und von diesen wieder der normale Alkohol, den höchsten Siedepunkt, dann folgen die secundären und endlich die tertiären Alkohole. Letztere besitzen dagegen den höchsten Schmelzpunkt, sie sind daher häufig fest, während die damit isomeren primären und secundären Alkohole flüssig sind (vergl. Butylalkohole).

Methylalkohol: $CH^3.OH$.

Moleculargewicht: 32.

(In 100 Theilen, C: 37,5; H: 12,5; O: 50,0.)

Syn.: *Alcohol methylicus*, *Alcohol ligni*, *Spiritus ligni*, Holzgeist, Holzalkohol, Carbinol, Methyloxydhydrat.

Geschichtliches. Der Methylalkohol ist im Jahre 1812 von Ph. Taylor in den Producten der trockenen Destillation des Holzes entdeckt, jedoch erst 1835 von Dumas und Péligot näher untersucht und als ein Alkohol erkannt worden.

Vorkommen. Der Methylalkohol findet sich im freien Zustande in den jungen Früchten von *Heracleum giganteum hort.*, von *Pastinaca sativa*, von *Anthriscus cerefolium* und von *Heracleum Sphondylium*. Der Salicylsäureäther des Methylalkohols: $C^6H^4(OH)—CO.OCH^3$, kommt vor in dem ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl), von *Gaultheria leucocarpa*, von *Gaultheria punctata*, von *Monotropa Hypopitys* und von einigen anderen Gaultheria- und Ericaarten.

Der Methylalkohol entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes, des Colophoniums und der Melasseschlempe (s. S. 137); er findet sich in dem wässerigen Antheile des Destillates zu etwa 1 Proc. vor. Auch in dem wässerigen Destillate des Grases, der Nesseln, des Epheus, des Mais, der Calmuswurzel und anderer Pflanzen findet sich Methylalkohol, vermuthlich als Zersetzungsproduct zusammengesetzter Aether. Beim Kochen von Cocaïn und von Vulpinsäure mit Barytwasser wird ebenfalls Methylalkohol gebildet.

Darstellung. Aus den Destillationsproducten des Holzes. Unterwirft man Holz in stehenden eisernen Cylindern oder in liegenden gusseisernen Retorten der trockenen Destillation, so bleibt ein Theil des Kohlenstoffs als Kohle in den Destillirapparaten zurück (20 bis 30 Proc.), während der Rest der Holzbestandtheile zum Theil in Gestalt brennbarer Gase und Dämpfe — Holzgas (s. S. 128) —, zum Theil in Form von Körpern entweicht, welche sich beim Abkühlen zu einer braunen, theerartigen Masse — 5 bis 8 Proc. Holztheer (s. unter Kreosot) — und 40 bis 50 Proc. einer auf letzterer schwimmenden wässerigen Flüssigkeit — Holzessig — verdichten. Die Condensation der Destillationsproducte geschieht in einer ähnlichen Weise wie bei der Leuchtgasgewinnung. Das Holzgas wird gewöhnlich in die Feuerung geleitet und dort mit verbrannt.

Der Holzessig (s. dort) enthält neben zahlreichen anderen Verbindungen als wesentlichste Bestandtheile Wasser, Methylalkohol und Essigsäure. Da der Siedepunkt des Methylalkohols (66° C.) beträchtlich tiefer liegt, als der des Wassers und der Essigsäure, so kann derselbe durch fractionirte Destillation von letzteren geschieden werden. Zu diesem Behufe wird der Holzessig, meist nach vorheriger Neutralisation mit Soda oder Aetzkalk, der Destillation unterworfen, das erste Zehntel des Destillates, welches die flüchtigsten Antheile enthält, gesondert und entweder direct als solches, oder nach nochmaliger Recti-

fication über Aetzkalk, als roher Holzgeist oder roher Holzspiritus in den Handel gebracht.

Der rohe Holzgeist enthält neben Methylalkohol besonders Aceton: $CH^3-CO-CH^3$, essigsauren Methyläther: $CH^3-CO.OCH^3$, Allylalkohol: $C^3H^5.OH$, beträchtliche Mengen hochsiedender, unangenehm riechender Oele und harzartiger, brenzlicher Producte. In kleinerer Menge finden sich in dem rohen Holzgeiste Acetaldehyd: C^2H^4O, Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$, Methyl-Aethylketon: $CH^3-CO-C^2H^5$, Methyl-Propylketon: $CH^3-CO-C^3H^7$, Dimethylacetal: $C^2H^4(OCH^3)^2$, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Isoxylol: $C^6H^4(CH^3)^2$, Isocymol (Dimethyläthylbenzol): $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$, Adipinketon: $C^4H^8.CO$, Condensationsproducte des Acetons etc.

Die Trennung der Bestandtheile des rohen Holzgeistes geschieht behufs Gewinnung des Methylalkohols mit Hülfe verschieden construirter Colonnenapparate, in denen derselbe einer systematischen Fractionirung unterworfen wird, nachdem durch Aetzalkalien der essigsaure Methyläther zerlegt und ein Theil der übelriechenden Beimengungen durch schwache Oxydationsmittel zerstört ist.

Um aus käuflichem Methylalkohol, welcher meist noch etwas Aceton und Aldehyd enthält, nahezu reinen Methylalkohol darzustellen, benutzt man bisweilen die Eigenschaft desselben, mit Chlorcalcium eine krystallisirbare Verbindung einzugehen, die bei 100° nicht zersetzt wird, aber bei der Destillation mit Wasser allen Methylalkohol wieder abgiebt. Zu diesem Zwecke versetzt man den käuflichen Methylalkohol mit überschüssigem, gepulvertem, wasserfreiem Chlorcalcium (1 : 1,5), erhitzt im Wasserbade, so lange noch flüchtige Producte entweichen, destillirt den Rückstand mit Wasser und rectificirt das Destillat wiederholt über Aetzkalk.

In chemischer Reinheit lässt sich der Methylalkohol nur durch Umwandlung in den krystallinischen, daher leicht zu reinigenden Oxalsäure-Methyläther: $\begin{matrix}CO.OCH^3\\|\\CO.OCH^3\end{matrix}$, und Zersetzen des letzteren mit Aetzkali erhalten. Auch den durch Chlorcalcium in obiger Weise gereinigten Präparaten haften noch Spuren brenzlicher Verunreinigungen an.

Zur Darstellung des oxalsauren Methyläthers destillirt man ein Gemisch aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, 1 Thl. Methylalkohol und 2 Thln. gepulverten, sauren Kaliumoxalats: C^2HKO^4 (nach 24stündigem Stehen). Sobald im Retortenhalse oder im Kühlrohre sich Krystalle von oxalsaurem Methyläther zeigen:

$$\begin{matrix}CO.OK\\|\\CO.OH\end{matrix} + H^2SO^4 + 2CH^3.OH = \begin{matrix}CO.OCH^3\\|\\CO.OCH^3\end{matrix} + KHSO^4 + 2H^2O$$

wechselt man die Vorlage und fährt mit der Destillation so lange fort, als diese Verbindung noch übergeht. Auch beim freiwilligen Verdunsten der ersten, flüssigen Antheile des Destillates scheiden sich gewöhnlich noch Krystalle von oxalsaurem Methyläther aus.

Noch leichter lässt sich der oxalsaure Methyläther durch Auflösen von entwässerter (d. h. bei 100° getrockneter) Oxalsäure in siedendem Methylalkohol und Erkaltenlassen der Lösung darstellen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Saugfilter zu sammeln und mit wenig kaltem Wasser auszuwaschen, bis das Filtrat die Jodoformreaction (auf Zusatz von Kalilauge und Jod-Jodkaliumlösung) nicht mehr liefert. Die auf die eine oder die andere

Weise gewonnenen Krystalle sind zwischen Fliesspapier zu pressen, durch Destillation mit Kalilauge zu zersetzen:

$$\begin{matrix} CO.OCH^3 \\ | \\ CO.OCH^3 \end{matrix} + 2KOH = 2CH^3.OH + \begin{matrix} CO.OK \\ | \\ CO.OK \end{matrix}$$

und das Destillat durch wiederholte Rectification über Aetzkalk zu entwässern.

Das dem käuflichen Methylalkohol beigemengte Aceton lässt sich auch durch Ueberführung desselben in Jodoform entfernen. Zu diesem Zwecke ist der Methylalkohol mit der 5 bis 10fachen Menge Wasser zu verdünnen, mit Natronlauge stark alkalisch zu machen und alsdann mit kleinen Mengen gepulvertem Jod so lange zu versetzen, bis keine Ausscheidung von Jodoform mehr erfolgt. Die von dem Jodoform getrennte Flüssigkeit ist hierauf im Wasserbade zu destilliren und das Destillat mit Aetzkalk zu entwässern.

Auch aus dem ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, einer nordamerikanischen Ericacee, welches aus etwa 90 Proc. salicylsauren Methyläthers und 10 Proc. eines Kohlenwasserstoffs: $C^{10}H^{16}$, dem Gaulthérylen, besteht, lässt sich durch Destillation mit Kalilauge und Rectification des Destillates über Aetzkalk ebenfalls Methylalkohol darstellen:

$$C^6H^4\begin{cases} OH \\ CO.OCH^3 \end{cases} + KOH = CH^3.CH + C^6H^4\begin{cases} OH \\ CO.OK \end{cases}$$

Salicylsaurer Methyläther — Kaliumhydroxyd — Methylalkohol — Kaliumsalicylat.

Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, rein geistig, dem Aethylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit von brennendem, nicht angenehmem Geschmacke. Derselbe siedet bei 66° C. und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,796 bei 15°.

Der Methylalkohol ist leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser. Mit Wasser, Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen mischt sich der Methylalkohol in jedem Mengenverhältnisse, und zwar mit Wasser unter Volumverminderung und Erwärmung. Mit Chlorcalcium ($4CH^3.OH + CaCl^2$) und mit wasserfreiem Aetzbaryt vereinigt sich der Methylalkohol zu krystallisirbaren Verbindungen, welche durch Wasser wieder in die Componenten zerlegt werden.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit Methylalkohol unter starkem Erwärmen und Bildung von Methylschwefelsäure: CH^3HSO^4. Erwärmt man das Gemisch, so entsteht je nach den Mengenverhältnissen, welche von Methylalkohol und Schwefelsäure angewendet werden, entweder gasförmiger Methyläther: $CH^3.O.CH^3$, oder der bei 187 bis 188° C. siedende Schwefelsäuremethyläther: $(CH^3)^2SO^4$.

Salpetersäure führt, je nach der Concentration und der obwaltenden Temperatur, den Methylalkohol in Ameisensäure: $H—CO.OH$, salpetersauren Methyläther: $CH^3.NO^3$, und salpetrigsauren Methyläther: $CH^3.NO^2$, etc. über.

Rauchende Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure verwandeln den Methylalkohol in Chlor-, Brom- und Jodmethyl: CH^3Cl, CH^3Br und CH^3J (s. dort).

Chlor, Brom und Jod erzeugen bei Gegenwart von Aetzalkalien aus reinem Methylalkohol kein Chloroform, Bromoform oder Jodoform.

Durch oxydirende Agentien wird der Methylalkohol in Formaldehyd: H—COH, und in Ameisensäure: H—CO . OH, verwandelt (siehe unter Formaldehyd). Ameisensäure wird, unter Entwickelung von Wasserstoff, auch gebildet, wenn der Dampf des Methylalkohols über erhitzten Natronkalk geleitet wird. Kaliumhydroxyd erzeugt unter den gleichen Bedingungen neben Ameisensäure auch Oxalsäure. Beim Leiten über erhitzten Zinkstaub zerfällt der Methylalkohol in Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Kalium und Natrium lösen sich in dem Methylalkohol auf, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kalium- und Natriummethylat: $CH^3 . OK$ und $CH^3 . ONa$.

Anwendung. Der Methylalkohol findet an Stelle des Aethylalkohols Verwendung zum Lösen von Fetten, Harzen, ätherischen Oelen etc., zur Bereitung von Polituren und Firnissen und besonders zur Herstellung von Brom- und Jodmethyl, welche in der Fabrikation violetter, blauer und grüner Anilinfarben ausgedehnte Anwendung finden. Der rohe Methylalkohol dient zur Denaturirung des Weingeistes (s. unten).

Specifisches Gewicht wässeriger Methylalkohollösungen nach W. Dittmar und C. A. Fawsitt.

Proc. CH^4O	Spec. Gew. bei 15,56° C.	Proc. CH^4O	Spec. Gew. bei 15,56° C.	Proc. CH^4O	Spec. Gew. bei 15,56° C.	Proc. CH^4O	Spec. Gew. bei 15,56° C.
5	0,99048	65	0,88676	77	0,85793	89	0,82668
10	0,98262	66	0,88443	78	0,85542	90	0,82396
15	0,97523	67	0,88208	79	0,85290	91	0,82123
20	0,96808	68	0,87970	80	0,85035	92	0,81849
25	0,96093	69	0,87714	81	0,84779	93	0,81572
30	0,95355	70	0,87487	82	0,84521	94	0,81293
35	0,94567	71	0,87262	83	0,84262	95	0,81013
40	0,93697	72	0,87021	84	0,84001	96	0,80731
45	0,92793	73	0,86779	85	0,83738	97	0,80448
50	0,91855	74	0,86535	86	0,83473	98	0,80164
55	0,90863	75	0,86290	87	0,83207	99	0,79876
60	0,89798	76	0,86042	88	0,82938	100	0,79589

Prüfung. Die Reinheit des Methylalkohols ergiebt sich zunächst durch den constanten Siedepunkt: 66° C., das specifische Gewicht: 0,796 bei 15° C., die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und die klare Löslichkeit in Wasser: empyreumatische Stoffe.

Der Methylalkohol besitze einen rein geistigen, dem Aethylalkohol ähnlichen, durchaus nicht brenzlichen Geruch. Verreibt man daher davon einige Tropfen auf der Handfläche, so verbleibe kein unangenehmer, empyreumatischer Geruch. Durch Vermischen mit dem doppelten Volumen reiner

concentrirter Schwefelsäure erleide der Methylalkohol keine, oder doch nur eine gelbliche Färbung: empyreumatische Producte etc.

Mit concentrirter Natronlauge versetzt, bleibe der Methylalkohol farblos. 5 ccm Methylalkohol mit 1 ccm Chamäleonlösung (1 : 1000) versetzt, sollen nicht sofort entfärbt werden. Beim Vermischen von 25 ccm Methylalkohol mit 1 ccm Bromlösung (1 Thl. Brom in 80 Thln. Essigsäure von 50 Proc.) trete Gelbfärbung ein: beträchtlicher Gehalt an Aceton, Aldehyd etc.

Da im Handel Holzgeist von verschiedenem Wassergehalte und von verschiedener Reinheit vorkommt und hierbei aus dem specifischen Gewichte und Siedepunkte kein sicherer Schluss auf den wirklichen Gehalt an reinem Methylalkohol zu ziehen ist, so pflegt man den Werth des käuflichen Präparates meist nach der Menge von Jodmethyl: CH^3J, zu bemessen, welche dasselbe zu bilden im Stande ist. Zu diesem Zwecke verfährt man nach Krämer und Grodski in folgender Weise: In ein kleines Kölbchen von 30 ccm Inhalt, welches mit einem rechtwinklig angesetzten Kühlrohre versehen und in dessen

Fig. 24.



Stöpsel ein Tropftrichter mit Hahn eingefügt ist (Fig. 24), bringt man 15 g Zweifach-Jodphosphor: PJ^2, lässt 5 ccm des zu untersuchenden Methylalkols tropfenweise einfliessen und fügt noch 5 ccm einer Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht zu. Der Apparat ist so zu stellen, dass die während des Erwärmens in dem Kühlrohre verdichteten Dämpfe in das Kölbchen zurückfliessen. Nach kurzem Digeriren (5 Minuten) am aufsteigenden Kühler wird letzterer geneigt und das gebildete Jodmethyl aus dem Wasserbade in ein 25 ccm fassendes, theilweise mit Wasser gefülltes, graduirtes Gefäss abdestillirt. Nach Beendigung der Destillation wird das Kühlrohr mit wenig Wasser nachgespült, das Gefäss bis zur Marke mit Wasser gefüllt, das gebildete Jodmethyl damit geschüttelt und dann die Menge des letzteren bei 15° C. abgelesen.

5 ccm absoluten, chemisch reinen Methylalkohols liefern in praxi 7,2 ccm Jodmethyl (der Theorie nach 7,8 ccm).

Aceton. Bei der Prüfung des Methylalkohols auf Aceton ist es erforderlich, dasselbe nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu ermitteln, da einestheils die reinsten Handelssorten des Methylalkohols immer noch Spuren

von Aceton enthalten, anderentheils schon eine Beimengung von mehr als 1 Proc. den Methylalkohol für die Farbenindustrie ungeeignet macht. Zu diesem Zwecke verfährt man nach G. Krämer in folgender Weise: In einem Kölbchen schüttelt man 10 ccm Natronlauge (80 g geschmolzenes Aetznatron in 1000 ccm) mit 1 ccm des zu prüfenden Methylalkohols, fügt hierauf 5 ccm Jodlösung (254 g Jod, 500 g Jodkalium in 1000 ccm) zu, schüttelt abermals tüchtig durch, und nimmt alsdann das ausgeschiedene Jodoform durch Schütteln mit 10 ccm alkoholfreien Aethers auf. Von der nach kurzer Zeit sich klar absetzenden Aetherschicht, die etwa 9,5 ccm beträgt, wird ein aliquoter Theil (5 ccm) mittelst einer Pipette herausgenommen und auf einem gewogenen Uhrglase verdampft. Nach dem Verdampfen des Aethers wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und alsdann gewogen.

Da 1 Mol. Aceton (58 Gew.-Thle.) 1 Mol. Jodoform (394 Gew.-Thle.) liefert, von dem $\frac{9,5}{5}$ auf dem Uhrglase gewogen wurden, so hat man die ermittelte Gewichtsmenge von Jodoform nur mit $\frac{58 \times 9,5}{394 \times 5}$ = nahezu 0,28 zu multipliciren, um das in 1 ccm des geprüften Methylalkohols vorhandene Aceton zu erhalten. Unter Berücksichtigung des specifischen Gewichtes des geprüften Methylalkohols lässt sich dann durch eine einfache Rechnung auch der Procentgehalt an Aceton ermitteln. Derselbe betrage höchstens 0,7 Proc. Enthält der zu prüfende Methylalkohol mehr als 1 Proc. Aceton, so ist derselbe vor der Acetonbestimmung bis zu diesem Gehalt mit Wasser zu verdünnen.

Angenommen, man habe in 1 ccm Methylalkohol von 0,80 specif. Gewicht 0,01 g Aceton gefunden, so würde sich ein Procentgehalt von 1,25 ergeben:

$$0,80 : 100 = 0,01 : x; \quad x = 1,25.$$

Roher Holzgeist.

Zur Denaturirung des Weingeists dient ein roher, 3 bis 4 Proc. Allylalkohol und mehr als 30 Proc. Aceton enthaltender Methylalkohol, welcher nach dem Regulativ der Steuerbehörde, vom 31. XII. 1888 an, folgende Beschaffenheit haben soll:

Er soll farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt sein (nicht dunkler als eine Mischung von 2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung und 1 Liter Wasser), nicht über 0,840 specif. Gewicht bei 15° C. besitzen, mit Wasser (1 : 2) ohne wesentliche Trübung mischbar sein und 90 Vol.-Proc. an Stoffen enthalten, die unter 75° C. überdestilliren. Beim Durchschütteln von 20 ccm dieses Holzgeistes mit 40 ccm Natronlauge von 1,3 specif. Gewicht sollen nach einigem Stehen mindestens 5 ccm Rohaceton abgeschieden werden.

Aufnahmefähigkeit für Brom. 100 ccm einer Lösung von 2,447 g $KBrO^3$ und 8,719 g KBr (beide bei 100° getrocknet) zu 1000 ccm werden mit 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte H^2SO^4, mit 3 Vol. H^2O verdünnt) versetzt und zu dieser, 0,703 g freies Brom enthaltenden Mischung unter Umschwenken aus einer Bürette so lange Holzgeist tropfenweise zugesetzt, bis Entfärbung eintritt. Zur Entfärbung sollen nicht mehr als 30 ccm und nicht weniger als 20 ccm Holzgeist erforderlich sein.

Gehalt an Aceton. In 1 ccm einer Mischung aus 10 ccm Holzgeist und 90 ccm Wasser werde, wie oben erörtert ist, das Aceton bestimmt. 5 ccm der schliesslich erhaltenen Aetherlösung sollen nach dem Verdunsten und zweistündigem Trocknen über Schwefelsäure nicht weniger als 0,07 g Jodoform liefern.

Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$ oder $\begin{array}{l}CH^3\\ |\\ CH^2.OH\end{array}$.

Moleculargewicht: 46.

(In 100 Thln., C: 52,18; H: 13,04; O: 34,78.)

Syn.: *Alcohol aethylicus, Alcohol vini, Spiritus vini*, Alkohol.

Geschichtliches. Obschon im Alterthume verschiedene alkoholhaltige Flüssigkeiten als Genussmittel dienten, so war doch in der damaligen Zeit der wirksame Bestandtheil derselben, der Aethylalkohol, und die Kunst der Abscheidung desselben aus diesen Getränken völlig unbekannt. Erst im 8. Jahrhundert scheinen die Araber und Egypter durch Destillation des Weines den Alkohol im verdünnten Zustande gewonnen zu haben. Im concentrirteren Zustande wurde der Alkohol erst im 13. Jahrhundert durch Raymundus Lullus bekannt, welcher denselben als Arzneimittel anwendete und als „*ultima consolatio corporis humani*“ bezeichnete. Eingehendere Angaben über die Entwässerung des Alkohols mittelst Pottasche sind später von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gemacht, die vollständige Entwässerung ist jedoch erst im Jahre 1796 durch Lowitz und gleichzeitig durch Richter bewirkt worden.

Die gegenwärtig allgemein gebräuchliche, etymologisch kaum zu deutende Bezeichnung „Alkohol“ datirt aus dem 16. Jahrhundert.

Lavoisier gab im Jahre 1787 an, dass der Alkohol als „Hauptbestandtheile“ Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte; die Mengenverhältnisse dieser Bestandtheile bestimmte jedoch erst Théodore de Saussure im Jahre 1814.

Vorkommen. Der Aethylalkohol kommt im freien Zustande vor in den jungen Früchten von *Pastinaca sativa, Heracleum giganteum hort., Heracleum Sphondylium* und *Anthriscus cerefolium*. Derselbe findet sich ferner in kleiner Menge in dem rohen Holzgeist, im Steinkohlentheer, im Thieröl, im humusreichen Erdboden, im frischen Brot, im Harn nach dem Genusse alkoholischer Getränke, sowie im Harn der Diabetiker. Der Buttersäureäther des Aethylalkohols: $C^3H^7—CO.OC^2H^5$, kommt vor in dem ätherischen Oele obiger Heracleumarten. Kleine Mengen von Aethylalkohol sind auch in dem echten Rosenöl enthalten.

Der Aethylalkohol wird gebildet bei der geistigen oder alkoholischen Gährung (siehe unten) verschiedener Zuckerarten, welche hierbei durch die Lebensthätigkeit niederer pflanzlicher Organismen, besonders der Hefe, zu etwa 94 Proc. in Kohlensäureanhydrid und Alkohol zerfallen:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Alkohol}}{2C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2CO^2}.$$

Etwa 6 Proc. des der alkoholischen Gährung unterworfenen Zuckers werden hierbei zur Bildung homologer Alkohole, des sogenannten Fuselöles, zur Erzeugung von Glycerin, Bernsteinsäure, sowie zur Fort-

pflanzung der Hefe, zur Bildung von Cellulose, Fett, Eiweissstoffen etc. verbraucht.

Kleine Mengen von Aethylalkohol bilden sich auch innerhalb des zuckerhaltigen Zellgewebes lebender Pflanzen, wenn dieselben in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht werden.

Von theoretischem Interesse ist die auch praktisch, allerdings mit nur negativem Erfolge, versuchte Gewinnungsweise des Aethylalkohols aus dem Aethylen: C^2H^4, des Steinkohlengases. Wird letzteres mit mässig erwärmter concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so wird das Aethylen in reichlicher Menge unter Bildung von Aethylschwefelsäure: $C^2H^5 . HSO^4$, absorbirt:

$$C^2H^4 + H^2SO^4 = C^2H^5 . HSO^4.$$

Kocht man alsdann die auf diese Weise gebildete Aethylschwefelsäure mit Wasser, so wird dieselbe in Alkohol und Schwefelsäure gespalten:

$$C^2H^5 . HSO^4 + H^2O = C^2H^5 . OH + H^2SO^4.$$

Darstellung.

Die Gewinnung des Aethylalkohols geschieht nur fabrikmässig in den Spiritusbrennereien oder Spiritusfabriken, und zwar ist der daselbst dargestellte Alkohol stets das Product der alkoholischen oder geistigen Gährung zuckerartiger Stoffe.

Die Materialien, welche zur Spiritusfabrikation Verwendung finden, enthalten entweder bereits fertig gebildeten Alkohol (Wein, Obstwein etc.), oder es ist in denselben ein gährungsfähiger Zucker vorhanden (Traubenzucker, Invertzucker) oder eine Zuckerart, die selbst zwar nicht gährungsfähig, aber leicht in einen gährungsfähigen Zucker zu verwandeln ist (Rohrzucker, Milchzucker), oder endlich eine Substanz, aus welcher durch geeignete Behandlung ein gährungsfähiger Zucker gebildet wird (Stärke). Je nach den Rohmaterialien, welche zur Spiritusfabrikation dienen, ist der Verlauf derselben ein verschiedener.

a) Gewinnung des Alkohols aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten. Die alkoholhaltigen Flüssigkeiten, welche zur Gewinnung von Alkohol Verwendung finden, sind besonders der Wein und die Obstweine, also Flüssigkeiten, die bereits eine alkoholische oder geistige Gährung durchgemacht haben und in Folge dessen fertig gebildeten Alkohol enthalten. Die Abscheidung des Alkohols aus derartigen Flüssigkeiten geschieht durch directe Destillation. Die hierzu verwendeten Apparate, welche auf dem Principe der fractionirten Destillation (vergl. I. anorgan. Theil, S. 32) beruhen, gleichen im Wesentlichen denen, die zur Gewinnung des Spiritus aus der Melasse- oder Kartoffelmaische (s. unten) benutzt werden.

Die Gewinnung von Alkohol aus Wein ist besonders in Frankreich, Spanien und Portugal gebräuchlich. Je nach der Concentration bezeichnet man derartigen Weinspiritus als Franzbranntwein: *Spiritus vini gallici*, oder als Cognac. Ersterer enthält 85 und mehr Procent Alkohol, letzterer, in neuerer Zeit auch in Deutschland und an anderen Orten (vergl. S. 208) gewonnen, nur 50 bis 60 Proc.

Die Qualität des aus Wein destillirten Alkohols hängt ab von der Art und dem Alter des verwendeten Weines und der grösseren oder geringeren Sorgfalt bei der Destillation desselben. Im frisch destillirten Zustande ist der

Franzbranntwein und der Cognac farblos, erst durch die Aufbewahrung in eichenen Fässern nehmen dieselben eine gelbliche Farbe an, indem eine kleine Menge von Farb- und Extractivstoffen aus den Fässern in Lösung geht.

Der aus Wein gewonnene Alkohol — Franzbranntwein und Cognac — zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, milden, gewürzhaften Geruch und Geschmack aus, welche durch das Aroma und Bouquet des angewendeten Rohmateriales [Spuren von Weinfuselöl*) und von Oenanthäther (s. unter Wein)] erzeugt werden.

Der gewöhnliche Franzbranntwein und der gewöhnliche Cognac des Handels werden häufig aus gewöhnlichem Alkohol durch Vermischen mit Wasser und einer kleinen Menge künstlichen Oenanthäthers bereitet.

Als Trester- oder Drusenbranntwein bezeichnet man einen Alkohol von 50 bis 60 Proc., welcher durch Destillation der in Gährung versetzten Weintrester gewonnen wird.

b) Gewinnung des Alkohols aus zuckerhaltigen Materialien. Von den zuckerhaltigen Materialien sind es besonders die Rückstände der Rübenzuckerfabrikation, die sogenannten Rübenmelassesyrupe, welche zur Alkoholdarstellung ausgedehnte Verwendung finden. Verhältnissmässig nur geringe Mengen von Alkohol werden dagegen aus dem zuckerhaltigen Safte der Mohrrüben, der Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*), des Stein- und Kernobstes (Kirschen, Pflaumen, Feigen), der Melonen und Kürbisse, sowie aus Honig und Milch gewonnen.

Von den Zuckerarten, welche zur Alkoholdarstellung Verwendung finden, sind nur der Traubenzucker und der Fruchtzucker direct gährungsfähig, d. h. sie zerfallen unmittelbar durch die Lebensthätigkeit der Hefe im Wesentlichen je in 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäureanhydrid:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{2\,C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{2\,CO^2}$$

Rohrzucker und Milchzucker werden durch die Hefe, unter Aufnahme je eines Molecüles Wasser, erst in gährungsfähige Zucker verwandelt, die ihrerseits dann weiter in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerfallen.

Seit dem Aufblühen der Rübenzuckerfabrikation hat die Darstellung von Alkohol aus den unkrystallisirbaren, syrupartigen Rückständen — der Rübenmelasse —, welche noch 40 bis 50 Proc. gährungsfähigen Zucker enthalten, einen besonderen Aufschwung genommen. Das Verfahren der Verarbeitung der Melasse zu Alkohol ist ein verhältnissmässig einfaches. Zu diesem Zwecke neutralisirt man die Melasse, welche in Folge des durch Aetzkalk bewirkten Scheidungsprocesses der Rohzuckerfabrikation alkalisch reagirt, nach der Verdünnung mit Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt sie mit Hefe, lässt sie bei einer Temperatur von 20 bis 25° C. gähren und unterwirft die vergohrene Masse alsdann der fractionirten Destillation.

Die nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibenden Rückstände der Spiritusfabrikation aus Rübenmelasse — die Melassenschlempe — dienen zur Darstellung von Chlormethyl (s. S. 137), Methylalkohol und von Pottasche (siehe I. anorgan. Theil, S. 583).

Der aus der Rübenmelasse gewonnene Alkohol — Rübenspiritus — besitzt, im Vergleich mit dem aus Kartoffeln gewonnenen Alkohol — Kartoffel-

*) Das Weinfuselöl enthält besonders Propyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octylalkohole, ferner die Amyläther der Caprinsäure und Caprylsäure.

spiritus — einen unangenehmen Geruch und Geschmack und repräsentirt in Folge dessen einen geringeren Werth, als letzterer.

c) Gewinnung des Alkohols aus stärkehaltigen Materialien. Die überwiegend grössten Mengen von Alkohol werden aus stärkehaltigen Materialien erzeugt, indem man letztere zunächst in gährungsfähigen Zucker überführt und diesen dann der Einwirkung der Hefe überlässt. Als Material zur Alkoholgewinnung dient besonders das Stärkemehl der Cerealienfrüchte (Roggen, Gerste, Weizen, Mais) und vor Allem das der Kartoffeln.

Die Alkoholdarstellung aus Getreide ist bei Weitem älter, als die aus den Kartoffeln, indem letztere erst in diesem Jahrhundert zur Entwickelung gekommen ist. Trotzdem hat die Alkoholdarstellung aus Kartoffeln gegenwärtig die aus Getreide bei Weitem überflügelt.

1. Aus Kartoffeln. Die Alkoholdarstellung aus Kartoffeln, sowie aus stärkehaltigen Materialien überhaupt, zerfällt in drei Hauptoperationen: α) die Ueberführung des Stärkemehls in gährungsfähige zuckerartige Substanzen — Maischprocess —, β) die Umwandlung dieser zuckerartigen Substanzen in Alkohol durch Gährung, und γ) die Abscheidung des gebildeten Alkohols durch Destillation.

Um Stärke in gährungsfähigen Zucker überzuführen, benutzt man bei der Alkoholdarstellung — dem Brennereiprocesse — das Ferment der gekeimten Gerste, die Diastase. Dieses Ferment findet sich nicht nur in der gekeimten und wieder getrockneten Gerste — dem Gerstenmalze —, sondern ist auch in derselben, obwohl in geringerer Menge, schon vor dem Keimungsprocesse vorhanden. Fügt man zu den gekochten und breiartig zerkleinerten Kartoffeln 5 Proc. zerquetschten Malzes, und überlässt die Masse sich selbst bei einer Temperatur von 60° C., so wird dieselbe alsbald dünnflüssig, indem die Stärke durch die fermentartige Wirkung der Diastase zu etwa 80 Proc. in Maltose und zu etwa 20 Proc. in Dextrin verwandelt wird:

$$\underset{\text{Stärke}}{5\,C^6H^{10}O^5} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O} = \underset{\text{Maltose}}{2\,C^{12}H^{22}O^{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C^6H^{10}O^5}$$

Das Kochen und Zerkleinern der gewaschenen Kartoffeln geschieht in cylindrischen, dampfkesselähnlichen Apparaten, welche gewöhnlich innen mit einer Rühr- und Zerkleinerungsvorrichtung versehen sind, durch Wasserdampf unter einem Drucke von 2 bis 2,5 Atmosphären bei 140 bis 150° (in den Apparaten von Hollefreund, von Bohm, von Ellenberger und besonders von Henze).

Die Verzuckerung des gleichmässigen Stärkebreies geschieht nach vorhergegangener Abkühlung entweder direct in den zur Dämpfung benutzten Cylindern (Hollefreund, Bohm) oder in besonderen, mit Rührwerk versehenen Apparaten (Ellenberger, Henze). Die Temperatur wird hierbei möglichst constant auf 60° C. erhalten.

Ist der Verzuckerungsprocess durch die Diastase beendet*), was gewöhnlich nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden der Fall ist, so versetzt man die zucker-

*) Die Ueberführung der Stärke in gährungsfähigen Zucker kann ausser durch Diastase auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt werden, indessen hat diese Art der Maischbereitung nur wenig Anwendung gefunden. Die durch verdünnte Schwefelsäure gebildete Zuckerart ist keine Maltose, sondern Traubenzucker. Der durch die Diastase gebildeten Maltose sind auch kleine Mengen von Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, beigemengt.

haltige Flüssigkeit — **M a i s c h e** — in Bottichen, bei einer Temperatur von 15 bis 20° C., mit Hefe und überlässt das Gemisch der alkoholischen Gährung.

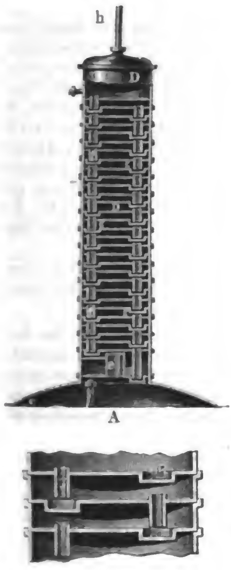
Bei der Gährung der Maische zerfällt zunächst durch die fermentartige Wirkung der Hefe nur die Maltose, welche vollständig vergährungsfähig ist, unter Aufnahme von Wasser im Wesentlichen in Alkohol und Kohlensäureanhydrid:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O = 4\,C^{2}H^{5}.OH + 4\,CO^{2}$$

Maltose Wasser Aethylalkohol Kohlensäureanhydrid.

Das neben der Maltose vorhandene Dextrin wird zunächst durch die Hefe nicht verändert, erleidet jedoch während der Gährung durch die Nachwirkung der Diastase zum Theil eine Umwandlung in Maltose, die ihrerseits dann ebenfalls durch die Hefe in Kohlensäureanhydrid und Alkohol gespalten wird. Trotzdem werden in praxi nur etwa 75 bis 85 Proc. von dem angewendeten Stärkemehl vergohren, bezüglich als Alkohol erhalten.

Fig. 25.



Zur Vermeidung anderer Gährungsprocesse (Milch- und Buttersäuregährung etc.) pflegt man jetzt bei dem Brennereiprocesse rein gezüchtete Hefe zu verwenden und Gährungstemperaturen über 25° C. durch Abkühlung zu verhüten. Zur Vermeidung der secundären Gährungsprocesse wird der Maische bisweilen auch etwas Fluorammonium oder Fluorwasserstoffsäure zugefügt. Der Alkoholgehalt der vergohrenen Maische darf 14 Proc. nicht übersteigen, da sonst die Lebensthätigkeit der Hefe erlischt.

Nach Beendigung der Gährung wird der gebildete Alkohol durch Destillation aus der vergohrenen Masse abgeschieden. Die hierzu verwendeten Apparate, welche sämmtlich auf dem Principe der fractionirten Destillation beruhen — **c o n t i n u i r l i c h e** Colonnenapparate, früher meist nach **P i s t o r i u s**, gegenwärtig besonders nach **S i e m e n s** construirt —, besitzen einen solchen Grad der Vollkommenheit, dass aus denselben direct ein Alkohol hervorgeht, welcher nur noch wenige Procente Wasser und nur noch geringe Mengen des in dem Rohspiritus vorhandenen Fuselöles enthält. Die durch Destillation von Alkohol befreite Maische findet unter der Bezeichnung „**S c h l e m p e**“ als Viehfutter Verwendung.

Die letzten Antheile des Fuselöles werden durch Behandlung des zu entfuselnden oder zu **d e p h l e g m a t i s i r e n d e n** Rohspiritus, nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser auf etwa 50 Proc., mit frisch geglühter Holzkohle und nochmalige Rectification in besonderen Colonnenapparaten verschiedener Construction vollständig entfernt.

Fig. 25 illustrirt die Colonne des sehr häufig benutzten Savalle'schen Rectificationsapparates. *A* ist die Destillirblase von 3,25 m Höhe und 3,7 m Durchmesser, deren Inhalt durch ein Spiralrohr, in welchem Dampf von 3 Atmosphären Spannung circulirt, erhitzt wird. Die hier entwickelten Alkoholdämpfe treten durch das Rohr *e* in die etwa 5 m hohe Rectificationscolonne *D*. Letztere setzt sich aus vielen (bis 30) Abtheilungen zusammen, von denen jede einzelne mit einem in einer Kapsel *g* endenden Abflussrohre *f* abwechselnd an der rechten und der linken Seite versehen ist. Die Abflussröhren erheben sich nur so weit über den Boden jeder Abtheilung, dass immer nur eine dünne Flüssigkeitsschicht auf demselben befindlich ist. Während der Destillation bedecken sich die fein durchlöcherten Böden mit condensirtem Alkohol, welcher durch den nachströmenden Dampf derartig einer beständigen Rectification unterworfen wird, dass bei *h* fuselfreier, hochgrädiger Alkoholdampf austritt.

Bei der Reinigung und Rectification des Rohspiritus, der Darstellung von Feinsprit, welche gewöhnlich in besonderen Spiritusraffinerien geschieht, resultiren zwei Producte, welche die in demselben vorhandenen Verunreinigungen enthalten, nämlich der im Anfange der Rectification übergehende Vorlauf, welcher im Wesentlichen aus Acetaldehyd: C^2H^4O, sowie kleinen Mengen von Acetal: $C^6H^{14}O^2$, und Crotonaldehyd: C^4H^6O, besteht, und der Nachlauf oder das Fuselöl oder das Phlegma, welches nach dem Abdestilliren des Aethylalkohols übergeht. Das Fuselöl enthält die kohlenstoffreicheren Alkohole, die bei der alkoholischen Gährung neben Aethylalkohol in geringer Menge gebildet werden, nämlich Normal-Propylalkohol: $C^3H^7 . OH$, Normal-Isobutylalkohol: $C^4H^9 . OH$, tertiären Butylalkohol: $C^4H^9 . OH$, und besonders Amylalkohole verschiedener Constitution.

Der in dem sogenannten Vorlauf enthaltene Acetaldehyd ist in dem Rohspiritus nicht enthalten, sondern verdankt seinen Ursprung der Reinigung desselben mit Kohle.

2. Aus Getreide. Die Verarbeitung der Cerealienfrüchte, des Roggens, der Gerste, des Weizens, des Mais etc. geschieht bis auf kleine, durch die Beschaffenheit des Materiales bedingte Abweichungen im Wesentlichen in gleicher Weise, wie die der Kartoffeln. Um das in den Getreidekörnern enthaltene Stärkemehl freizulegen, ist es erforderlich, dieselben durch Schroten zu zerkleinern, den Mais sogar fein zu zermahlen. Die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker geschieht auch hier durch Diastase, indem man 6 Thle. zerkleinertes Getreide mit 1 Thl. Gerstenmalz und der genügenden Wassermenge einer Temperatur von 60° C. aussetzt. Die Ueberführung der auf diese Weise gebildeten Maltose (vergl. oben) in Alkohol, und die Abscheidung des letzteren geschieht in gleicher Weise, wie bei der Verarbeitung der Kartoffeln.

Darstellung von wasserfreiem Alkohol.

(*Alcohol absolutus.*)

Der aus den sogenannten Spritfabriken hervorgehende Alkohol enthält gewöhnlich noch 5 bis 10 Proc. Wasser. Um den Alkohol hiervon zu befreien, behandelt man ihn mit Substanzen, welche energisch Wasser anziehen — geglühter Pottasche, Aetzkalk —, ohne sich mit dem Alkohol zu verbinden oder ihn zu zersetzen. Die Anwendung des Chlorcalciums als Entwässerungsmittel ist nicht zu empfehlen, da dieses mit dem Alkohol eine chemische Verbindung eingeht.

Zur Darstellung von absolutem Alkohol im pharmaceutischen Laboratorium übergiesst man in dem zinnernen Einsatze einer Destillirblase 1 Thl. guten Aetzkalks, in haselnussgrossen Stücken, mit 3 Thln. rectificirten, fuselfreien Alkohols von 95 bis 96 Proc. und lässt das Gemisch 24 Stunden gut bedeckt unter zeitweiligem Umrühren stehen. Die Entwässerung des Alkohols findet schneller und vollständiger statt, wenn man denselben mit dem Aetzkalk erhitzt. Zu diesem Zwecke senkt man den mit Aetzkalk und Alkohol beschickten Einsatz in die zur Hälfte mit Wasser gefüllte Destillirblase ein, verbindet ihn durch den Helm der Destillirblase dicht schliessend mit der Kühlvorrichtung und erwärmt das den Einsatz umgebende Wasser einige Stunden auf 60 bis 70° C. Die kleine Menge Alkohol, welche während dieses Erwärmens zuweilen schon übergeht, ist meist noch wasserhaltig und daher nur als gewöhnlicher Weingeist zu verwenden.

Nach 12stündigem Stehen ist schliesslich der Alkohol aus dem Dampf- oder Wasserbade von dem Kalke abzudestilliren und die Destillation so lange fortzusetzen, als noch Alkohol übergeht.

Da die ersten Antheile des übergehenden Alkohols bisweilen noch eine sehr kleine Menge Wasser enthalten, so prüfe man das Destillat zeitweilig mittelst des Alkoholometers (s. unten) auf seine Stärke und wechsele die Vorlage, sobald ein Alkohol von annähernd 100 Proc. übergeht.

Da der zur Entwässerung benutzte Aetzkalk nicht unbeträchtliche Mengen von Alkohol mechanisch, zum Theil vielleicht auch chemisch gebunden, zurückhält, so füge man nach Beendigung der Destillation etwas Wasser zu dem Kalke und destillire von Neuem. Es resultirt alsdann noch eine nicht unbeträchtliche Menge eines wasserhaltigen, zu anderen Zwecken zu verwendenden Alkohols.

Sollte bei der Destillation des absoluten Alkohols eine Spur von Kalk mechanisch mit übergerissen werden, so ist das Destillat einer nochmaligen Rectification aus dem Wasserbade zu unterwerfen.

Der Alkohol, welcher im Handel unter dem Namen „*Alcohol absolutus* oder *Spiritus vini alcoholisatus*" vorkommt, enthält gewöhnlich noch 1 bis 2 Proc. Wasser.

Um den Alkohol für wissenschaftliche Zwecke vollständig von jeder Spur Wassers zu befreien, löst man einige dünne Scheiben metallischen Natriums in dem durch Aetzkalk möglichst entwässerten Producte auf, und destillirt alsdann von Neuem.

Um sehr geringe Mengen von Wasser in dem Alkohol nachzuweisen, bedient man sich des wasserfreien, vollkommen weissen Kupfersulfats, welches dasselbe bindet und sich in Folge dessen mehr oder minder bläulich färbt.

Eigenschaften. Der vollkommen wasserfreie, reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit von brennendem Geschmacke. In etwas wasserhaltigem Zustande besitzt derselbe einen angenehmen, geistigen Geruch. Im reinen, wasserfreien Zustande genossen, wirkt der Aethylalkohol giftig, mit Wasser verdünnt und in mässiger Menge genossen, dagegen anregend auf den Organismus ein.

Das specifische Gewicht des Aethylalkohols beträgt nach Fownes 0,7938 bei 15,5° C. (Wasser von 15,5° C. = 1); nach Squibb 0,79326 bei 15° C. (Wasser von + 4° = 1); nach Gay-Lussac 0,7947 bei 15° C. (Wasser von 15° C. = 1). Das specifische Gewicht in Dampfform wurde

bei 10° C. zu 1,599 (Luft = 1) ermittelt. Unter normalem Luftdrucke siedet der reine Aethylalkohol bei 78,4° C. Bei — 100° wird er noch nicht fest, sondern nur dickflüssig, bei — 129° C. tritt Zähflüssigkeit, bei — 130,5° C. Erstarren zu einer weissen, festen Masse ein.

Die Spannung der Dämpfe des Aethylalkohols beträgt:

bei 0°	12,8 mm	bei 30°	78,5 mm
„ 10°	24,3 „	„ 50°	219,9 „
„ 15°	32,0 „	„ 80°	812,7 „
„ 20°	44,5 „	„ 100°	1694,9 „

Der Aethylalkohol ist leicht entzündlich; angezündet, verbrennt er mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Wasser.

Zu Wasser besitzt der absolute Aethylalkohol eine sehr bedeutende Affinität; er zieht aus der Luft daher Wasser begierig an und besitzt sogar die Fähigkeit, einigen Salzen — Soda, Glaubersalz — einen Theil ihres Krystallwassers zu entziehen. In Folge seiner wasserentziehenden Eigenschaften wirkt der Aethylalkohol fäulnisswidrig, indem er leicht zersetzliche Stoffe entwässert. Mit Wasser mischt sich der Aethylalkohol in jedem Mengenverhältnisse; dabei findet Entwickelung von Wärme und Contraction, d. h. Verminderung des Volumens, statt. Das Maximum der Contraction tritt ein, wenn bei 15° C. 53,94 Vol.-Thle. Alkohol mit 49,83 Vol.-Thln. Wasser gemischt werden. Statt 103,77 Vol.-Thln.:

$$\begin{array}{r} 53,94 \\ 49,83 \\ \hline 103,77 \end{array}$$

entstehen hierbei nur 100,0 Vol.-Thle. Der Aethylalkohol scheint sich hierbei mit Wasser zu einer chemischen Verbindung zu vereinigen, wenigstens entsprechen obige Mengenverhältnisse genau der Formel:

$$C^{2}H^{5} . OH + 3\,H^{2}O.$$

Die Siedepunkte der Gemische aus Alkohol und Wasser liegen zwischen 78,4 und 100° C. Sie wechseln je nach den Mengenverhältnissen, in welchen beide Flüssigkeiten mit einander gemischt sind. Trotz der Verschiedenheit der beiden Siedepunkte gelingt es durch directe Destillation nicht, aus wasserhaltigem Alkohol ein wasserfreies Präparat abzuscheiden. Das Destillat enthält stets kleinere oder grössere Mengen von Wasser, selbst wenn der Siedepunkt des Alkohols bei der Destillation möglichst innegehalten wird.

Der Alkohol mischt sich nicht allein mit Wasser in jedem Mengenverhältnisse, sondern auch mit Aether, Chloroform, Glycerin und zahlreichen ätherischen Oelen. Auch für viele feste Stoffe, besonders solche, welche von Wasser wenig oder gar nicht aufgenommen werden, ist der Alkohol ein vortreffliches Lösungsmittel. So lösen sich z. B. leicht in Alkohol die Campherarten, die Harze, die Alkaloide, viele Farbstoffe und zahlreiche andere organische Verbindungen. Fette und fette Oele werden,

mit Ausnahme des Ricinusöles, dagegen nur wenig von Alkohol aufgenommen. Einige anorganische Verbindungen lösen sich sowohl in Wasser, als auch in Alkohol leicht auf, wie z. B. Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlormagnesium und einige salpetersaure Salze. Andere anorganische Salze sind dagegen in Wasser leicht, in Alkohol aber wenig oder gar nicht löslich, wie z. B. die Carbonate, Sulfate und Chloride der Alkalimetalle, und wieder andere Körper werden von Wasser wenig oder fast gar nicht, von Alkohol aber leicht und in grosser Menge gelöst, z. B. Jod und Brom. Schwefel und Phosphor werden von Alkohol nur in geringer Menge aufgenommen.

Aehnlich wie der Methylalkohol vereinigt sich auch der Aethylalkohol nach Art des Krystallwassers mit einigen wasserfreien, anorganischen Salzen zu krystallinischen Verbindungen — **Alkoholaten** — z. B. mit Aetzbaryt, Chlorcalcium: $CaCl^2 + 4C^2H^5.OH$, Magnesiumnitrat: $Mg(NO^3)^2 + 6C^2H^5.OH$, Zinnchlorid: $SnCl^4 + 2C^2H^5.OH$, Chlorlithium: $LiCl + 4C^2H^5.OH$, etc.

Manche Gase werden vom Alkohol in grösserer Menge absorbirt, als vom Wasser; 100 Vol. Alkohol lösen z. B. bei 15° C.: 6,7 Vol. Wasserstoff, 28 Vol. Sauerstoff, 12 Vol. Stickstoff, 326 Vol. Stickoxydul, 27 Vol. Stickoxyd, 14413 Vol. Schwefligsäureanhydrid, 954 Vol. Schwefelwasserstoff, 320 Vol. Kohlensäureanhydrid, 20 Vol. Kohlenoxyd etc.

Die alkoholische Schwefelwasserstofflösung nimmt allmälig einen Geruch nach Mercaptan an, namentlich bei Gegenwart organischer und zum Theil auch anorganischer Stoffe. Aehnlich verhält sich auch eine Lösung von Schwefel in Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Aethylalkohol unter Erwärmung und Bildung von **Aethylschwefelsäure**: $C^2H^5.HSO^4$. Erwärmt man das Gemisch, so wird je nach den Mengenverhältnissen, welche von Aethylalkohol und Schwefelsäure angewendet werden, entweder **Aethyläther**: $C^2H^5.O.C^2H^5$, oder **Aethylen**: C^2H^4, gebildet.

Sättigt man den absoluten Aethylalkohol in der Kälte mit Schwefelsäureanhydrid, so entsteht die zweibasische **Aethionsäure**:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{array}{l}CH^3\\ \vert\\ CH^2.OH\end{array}} + 2SO^3 = \underset{\text{Aethionsäure,}}{\begin{array}{l}CH^2.SO^3H\\ \vert\\ CH^2.O.SO^3H\end{array}}$$

die bei dem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in Schwefelsäure und in die der Aethylschwefelsäure isomere, einbasische **Isäthionsäure** zerfällt, welche beim Verdunsten im Vacuum als hygroskopische, strahlig-krystallinische Masse verbleibt:

$$\underset{\text{Aethionsäure}}{\begin{array}{l}CH^2.SO^3H\\ \vert\\ CH^2.O.SO^3H\end{array}} + H^2O = \underset{\text{Isäthionsäure.}}{\begin{array}{l}CH^2.SO^3H\\ \vert\\ CH^2.OH\end{array}} + H^2SO^4$$

Arsensäure und Phosphorsäure wirken in analoger Weise wie die Schwefelsäure auf den Alkohol ein.

Salpetersäure vermag den Aethylalkohol in eine grosse Anzahl von Producten überzuführen, deren Natur verschieden ist, je nach der Concentration

der Säure, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung (s. unter *Spiritus aetheris nitrosi*).

Rauchende Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoffsäure verwandeln den Aethylalkohol in Chlor-, Brom-, Jodäthyl: C^2H^5Cl, C^2H^5Br, C^2H^5J (s. dort).

Chlor wird von absolutem Alkohol in sehr grosser Menge absorbirt, indem als Hauptproduct schliesslich Chloral: $CCl^3 . COH$ (s. dort) gebildet wird. Brom wirkt auf Aethylalkohol ähnlich, wie das Chlor ein, unter Bildung von Bromal: $CBr^3 . COH$. Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung. Bei sehr langer Aufbewahrung von Jodtinctur, oder beim Erwärmen derselben, entstehen geringe Mengen von Jodwasserstoff und Jodäthyl. Auf verdünnten Alkohol wirkt Chlorkalk unter Bildung von Chloroform (s. S. 139) ein, auf absoluten Alkohol unter Entwickelung von Dämpfen unterchloriger Säure und Bildung eines gelben, explosiven, vielleicht aus unterchlorigsaurem Aethyläther: $ClO . C^2H^5$, bestehenden Oeles. Beim Einleiten von Chlor in alkoholische Aetzkalilösung wird ebenfalls Chloroform gebildet. Brom und Jod erzeugen unter den gleichen Bedingungen Bromoform und Jodoform.

Bringt man den Aethylalkohol mit einer Lösung von Quecksilber oder von Silber in Salpetersäure zusammen, so bildet sich beim mässigen Erwärmen unter lebhafter Einwirkung Knallquecksilber: $C^2HgN^2O^2$, bezüglich Knallsilber: $C^2Ag^2N^2O^2$ (s. dort).

Durch oxydirende Agentien wird der Aethylalkohol in Acetaldehyd: $CH^3—COH$, und in Essigsäure: $CH^3—CO . OH$, übergeführt. Der atmosphärische Sauerstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Aethylalkohol ein, wohl aber bei Gegenwart gewisser Pilze und anderer Sauerstoff verdichtender Substanzen (s. unter Essig).

Kalium- und Natriumhydroxyd lösen sich in Aethylalkohol in reichlicher Menge auf, ohne zunächst auf denselben einzuwirken. Bei der Aufbewahrung bräunen sich jedoch diese Lösungen, indem essigsaures Alkali und braunes Aldehydharz gebildet wird (vergl. *Tinctura kalina* I. anorgan. Theil, S. 522).

Ammoniak löst sich in Aethylalkohol in reichlicher Menge auf, ohne dass letzterer bei gewöhnlicher Temperatur dadurch eine Veränderung erleidet.

Kalium und Natrium lösen sich in dem Aethylalkohol auf, unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kalium- und Natriumäthylat: $C^2H^5 . OK$ und $C^2H^5 . ONa$. Das Natriumäthylat scheidet sich zunächst in Verbindung mit Alkohol: $C^2H^5 . ONa + 2 C^2H^5 . OH$, als farblose Prismen aus. Im Vacuum auf 180° C. erhitzt, verbleibt die amorphe Verbindung $C^2H^5 . ONa$. Beim Einleiten von CO^2 in Natriumäthylatlösung entsteht äthylkohlensaures Natrium: $CO^3 . NaC^2H^5$; CS^2 erzeugt xanthogensaures Natrium: $CS^2O . NaC^2H^5$. Setzt man eine Lösung von 1,4 g Na in 25 ccm absoluten Alkohols zu einer Lösung von 3,25 g Fe^2Cl^6 (sublimirt) in 25 ccm absoluten Alkohols, so hinterlässt die filtrirte Mischung beim Verdampfen einen schwarzen Rückstand von Eisenäthylat: $Fe^2(O . C^2H^5)^6$, der sich in Alkohol, Chloroform und Benzol löst, durch Wasser aber zersetzt wird.

Durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt der Alkohol in Kohle, Wasserstoff, Wasser, Kohlenoxyd, Methan, Aethylen, Benzol, Naphtalin, Phenol etc.

Anwendung. Im vollkommen wasserfreien Zustande wird der Aethylalkohol nur in sehr beschränktem Maasse benutzt, und zwar lediglich zu wissenschaftlichen Zwecken. Im mehr oder minder wasserhaltigen Zustande findet derselbe dagegen eine ungemein ausgedehnte und vielseitige Verwendung, im gewöhnlichen Leben sowohl, als auch in den

Künsten und Gewerben. In bei Weitem grösster Menge dient der Alkohol als Genussmittel, und zwar in Gestalt von Branntwein, Liqueuren, Arrac, Cognac, Rum, Wein, Bier etc.

Der Alkohol findet ferner Verwendung wegen seiner leichten Entzündlichkeit als Brennmaterial; wegen seiner antiseptischen Eigenschaften als Conservirungsmittel anatomischer Präparate; wegen seines Lösungsvermögens zur Gewinnung und Reindarstellung der Alkaloide und vieler anderer organischer Präparate; zur Herstellung von Tincturen, Essenzen und Parfümerien, zur Bereitung von Lacken, Firnissen etc. Grosse Mengen von Alkohol dienen ferner zur Darstellung vieler chemischer Präparate, wie des Essigs, des Aethers, des Chloroforms, des Chlorals etc.

Aufbewahrung. In Anbetracht der Flüchtigkeit und starken Ausdehnung in der Wärme bewahre man den Alkohol an einem kühlen Orte in wohl verschlossenen, nicht bis zum Stopfen angefüllten Gefässen auf. Beim Hantiren mit grösseren Alkoholmengen vermeide man wegen der leichten Entzündlichkeit sorgfältig die Annäherung des Kerzenlichtes und anderer brennender Körper.

Nachweis des Aethylalkohols.

Um Aethylalkohol in einer Flüssigkeit nachzuweisen, unterwirft man dieselbe der Destillation, und zwar entweder im Wasserbade oder bei Anwesenheit nur sehr geringer Mengen Alkohols auf freiem Feuer. In beiden Fällen befindet sich der Alkohol vermöge seiner Flüchtigkeit in den ersten Antheilen des Destillates. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit flüchtige Säuren, so neutralisire man dieselben vor der Destillation mittelst Kaliumcarbonat, sind dagegen Ammoniak oder flüchtige Basen in dem Untersuchungsobjecte vorhanden, so sättige man diese zuvor mit verdünnter Phosphorsäure. Ist die Menge des in dem Untersuchungsobjecte vorhandenen Alkohols keine allzu geringe, so wird sich die Anwesenheit desselben in dem Destillate schon durch den Geruch, den Geschmack und die Brennbarkeit bemerkbar machen. Genügt diese Prüfung nicht oder enthält das Destillat zu wenig Alkohol, um dieselbe anzustellen, so benutze man zum Nachweise des Alkohols, in Ermangelung anderer Charakteristica, folgende Reactionen:

1. Zu einer kleinen Menge des zu prüfenden Destillates füge man verdünnte Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction, erwärme das Gemisch auf 50 bis 60° C., füge alsdann unter Umschütteln so viel von einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende Gelbfärbung angenommen hat, und stelle sie alsdann 12 Stunden bei Seite. War Alkohol in dem Destillate vorhanden, so finden sich am Boden der Flüssigkeit kleine gelbe Flitter von gebildetem Jodoform, deren krystallinische Beschaffenheit bei Betrachtung mit der Loupe oder mit dem Mikroskope (sechsseitige, sternförmig gruppirte Täfelchen) noch deutlicher hervortritt.

Obschon es vermöge dieser Reaction gelingt, Alkohol in einer Verdünnung von 1:1000 noch mit Sicherheit nachzuweisen, so ist doch nicht ausser Acht zu lassen, dass auch andere flüchtige Verbindungen, wie z. B. Aldehyd, Aether, Essigäther, Aceton etc., unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Jodoformbildung bewirken.

2. Eine kleine Probe des zu prüfenden Destillates versetze man mit einigen Tropfen Benzoylchlorid, schüttle die Mischung tüchtig und füge, nachdem dieselbe einige Minuten gestanden hat, Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zu. Bei Gegenwart von Alkohol tritt der charakteristische Geruch nach Benzoësäure-Aethyläther auf, während der des überschüssigen Benzoylchlorids verschwindet.

3. Eine kleine Probe des zu prüfenden Destillates säure man mit verdünnter Schwefelsäure an, füge so viel einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumdichromat zu, dass die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt erscheint und erwärme das Gemisch eine Zeit gelinde. Bei Gegenwart von Weingeist färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Chromoxydsulfat allmälig grün. Auch diese Reaction wird von einigen anderen, leicht oxydirbaren, flüchtigen Körpern hervorgerufen.

4. Zur weiteren Charakterisirung kann man auch den Alkohol, welcher in dem zu prüfenden Destillate vorhanden ist, in Aldehyd und in Essigsäure überführen. Zu diesem Zwecke giesse man eine kleine Menge des Destillates in ein Porcellanschälchen, placire über letzterem ein anderes Schälchen mit etwas Platinmohr, bedecke beide mit einer Glasglocke und stelle diese Vorrichtung einige Zeit an einen mässig warmen Ort. Bei Gegenwart von Alkohol wird in Folge der Oxydation seines Dampfes allmälig ein Geruch nach Aldehyd und nach Essigsäure bemerkbar werden. Gleichzeitig wird der Inhalt des Schälchens oder die Innenseite der Glasglocke saure Reaction zeigen. Ueber die Reactionen des Aldehyds s. dort.

Bestimmung des Alkoholgehaltes.
(Alkoholometrie.)

In Folge der Volumcontraction, welche beim Vermischen von Alkohol und Wasser, je nach den Mengenverhältnissen, bald in grösserem bald in kleinerem Maasse eintritt, geht die Aenderung des specifischen Gewichtes eines wasserhaltigen Alkohols nicht genau proportional vor mit der Aenderung des Procentgehaltes, obschon mit steigendem Wassergehalte eine Erhöhung des specifischen Gewichtes an sich stattfindet, und umgekehrt. Das Gesetz, welches der Volumcontraction eines Wasser- und Alkoholgemisches zu Grunde liegt, ist nicht bekannt, daher lässt sich aus dem specifischen Gewichte desselben nicht unmittelbar der Procentgehalt an Alkohol berechnen. Da es jedoch praktisch und theoretisch von grosser Wichtigkeit ist, aus dem specifischen Gewichte eines wässerigen Alkohols direct mit Genauigkeit den Gehalt desselben an reinem Alkohol zu ermitteln, so sind durch sorgfältige Einzelversuche die specifischen Gewichte künstlich dargestellter Gemische von Wasser und reinem Aethylalkohol in sehr grosser Anzahl ermittelt worden. Die nach diesen Ermittelungen entworfenen Tabellen gestatten nun ohne Weiteres die Bestimmung des Alkoholgehaltes jeder beliebigen wässerigen Weingeistlösung. Zu letzterem Zwecke ist es nur nöthig, das specifische Gewicht des zu prüfenden wässerigen Alkohols mittelst eines Aräometers oder der Mohr'schen Wage zu bestimmen, um dann aus der Tabelle den Gehalt an reinem Aethylalkohol in Gewichts- und in Volumprocenten abzulesen.

Derartige Alkoholbestimmungen haben jedoch nur dann einen Anspruch auf Genauigkeit, wenn die betreffende Flüssigkeit **nur** Alkohol und Wasser enthält. Ueber die Bestimmung des Alkoholgehaltes bei Gegenwart von nicht flüchtigen Substanzen siehe unten.

Nachstehende Tabelle illustrirt das Verhältniss zwischen dem specifischen Gewichte, den Volumprocenten und den Gewichtsprocenten in Gemischen aus Alkohol und Wasser.

Bestimmung des Alkohols in Gewichts- und Volumprocenten aus dem specifischen Gewicht bei 15,5° C. (Wasser von 15,5° C. = 1) nach O. Hehner.

Spec. Gew.	Gew. Proc.	Vol. Proc.	Spec. Gew.	Gew. Proc.	Vol. Proc.	Spec. Gew.	Gew. Proc.	Vol. Proc.	Spec. Gew.	Gew. Proc.	Vol. Proc.
0,9990	0,53	0,66	0,9927	4,19	5,24	0,9900	5,87	7,32	0,9873	7,73	9,62
0,9980	1,06	1,34	6	4,25	5,32	0,9899	5,94	7,40	2	7,80	9,70
0,9970	1,69	2,12	5	4,31	5,39	8	6,00	7,48	1	7,87	9,78
0,9960	2,28	2,86	4	4,37	5,47	7	6,07	7,57	0	7,93	9,86
0,9950	2,83	3,55	3	4,44	5,55	6	6,14	7,66	0,9869	8,00	9,95
0,9949	2,89	3,62	2	4,50	5,63	5	6,21	7,74	8	8,07	10,03
8	2,94	3,69	1	4,56	5,71	4	6,28	7,83	7	8,14	10,12
7	3,00	3,76	0	4,62	5,78	3	6,36	7,92	6	8,21	10,21
6	3,06	3,83	0,9919	4,69	5,86	2	6,43	8,01	5	8,29	10,30
5	3,12	3,90	8	4,75	5,94	1	6,50	8,10	4	8,36	10,38
4	3,18	3,98	7	4,81	6,02	0	6,57	8,18	3	8,43	10,47
3	3,24	4,05	6	4,87	6,10	0,9889	6,64	8,27	2	8,50	10,56
2	3,29	4,12	5	4,94	6,17	8	6,71	8,36	1	8,57	10,65
1	3,35	4,20	4	5,00	6,24	7	6,78	8,45	0	8,64	10,73
0	3,41	4,27	3	5,06	6,32	6	6,86	8,54	0,9859	8,71	10,82
0,9939	3,47	4,34	2	5,12	6,40	5	6,93	8,63	8	8,79	10,91
8	3,53	4,42	1	5,19	6,48	4	7,00	8,72	7	8,86	11,00
7	3,59	4,49	0	5,25	6,55	3	7,07	8,80	6	8,93	11,08
6	3,65	4,56	0,9909	5,31	6,63	2	7,13	8,88	5	9,00	11,17
5	3,71	4,63	8	5,37	6,71	1	7,20	8,96	4	9,07	11,26
4	3,76	4,71	7	5,44	6,78	0	7,27	9,04	3	9,14	11,35
3	3,82	4,78	6	5,50	6,86	0,9879	7,33	9,13	2	9,21	11,44
2	3,88	4,85	5	5,56	6,94	8	7,40	9,21	1	9,29	11,52
1	3,94	4,93	4	5,62	7,01	7	7,47	9,29	0	9,36	11,61
0	4,00	5,00	3	5,69	7,09	6	7,53	9,37	0,9849	9,43	11,70
0,9929	4,06	5,08	2	5,75	7,17	5	7,60	9,45	8	9.50	11,79
8	4,12	5,16	1	5,81	7,25	4	7,67	9,54	7	9,57	11,87

Spec. Gew.	Gew.-Proc.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Gew.-Proc.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Gew.-Proc.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Gew.-Proc.	Vol.-Proc.
0,9846	9,64	11,96	0,9809	12,46	15,40	0,9772	15,50	19,08	0,9510	34,05	40,79
5	9,71	12,05	8	12,54	15,49	1	15,58	19,18	00	34,52	41,32
4	9,79	12,13	7	12,62	15,58	0	15,67	19,28	0,9490	35,00	41,84
3	9,86	12,22	6	12,69	15,68	0,9769	15,75	19,39	80	35,50	42,40
2	9,93	12,31	5	12,77	15,77	8	15,83	19,49	70	36,00	42,95
1	10,00	12,40	4	12,85	15,86	7	15,92	19,59	60	35,56	43,56
0	10,08	12,49	3	12,92	15,96	6	16,00	19,68	50	57,11	44,18
0,9839	10,15	12,58	2	13,00	16,05	5	16,08	19,78	40	37,67	44,79
8	10,23	12,68	1	13,08	16,15	4	16,15	19,87	30	38,22	45,41
7	10,31	12,77	0	13,15	16,24	3	16,23	19,96	20	38,78	46,02
6	10,38	12,87	0,9799	13,23	16,33	2	16,31	20,06	10	39,30	46,59
5	10,46	12,96	8	13,31	16,43	1	16,38	20,15	00	39,80	47,13
4	10,54	13,05	7	13,38	16,52	0	16,46	20,24	0,9390	40,30	47,67
3	10,62	13,15	6	13,46	16,61	0,9750	17,25	21,19	80	40,80	48,21
2	10,69	13,24	5	13,54	16,70	40	18,08	22,18	70	41,30	48,75
1	10,77	13,34	4	13,62	16,80	30	18,85	23,10	60	41,80	49,29
0	10,85	13,43	3	13,69	16,89	20	19,67	24,08	50	42,29	49,81
0,9829	10,92	13,52	2	13,77	16,98	10	20,50	25,07	40	42,76	50,31
8	11,00	13,62	1	13,85	17,08	00	21,31	26,04	30	43,24	50,82
7	11,08	13,71	0	13,92	17,17	0,9690	22,08	26,95	20	43,71	51,32
6	11,15	13,81	0,9789	14,00	17,26	80	22,85	27,86	10	44,18	51,82
5	11,23	13,90	8	14,09	17,37	70	23,62	28,77	00	44,64	52,29
4	11,31	13,99	7	14,18	17,48	60	24,38	29,67	0,9290	45,09	52,77
3	11,38	14,09	6	14,27	17,59	50	25,14	30,57	80	45,55	53,24
2	11,46	14,18	5	14,36	17,70	40	25,86	31,40	70	46,00	53,72
1	11,54	14,27	4	14,45	17,81	30	26,53	32,19	60	46,46	54,19
0	11,62	14,37	3	14,55	17,92	20	27,21	32,98	50	46,91	54,66
0,9819	11,69	14,46	2	14,64	18,03	10	27,93	33,81	40	47,36	55,13
8	11,77	14,56	1	14,73	18,14	00	28,56	34,54	30	47,82	55,60
7	11,85	14,65	0	14,82	18,25	0,9590	29,20	35,28	20	48,27	56,07
6	11,92	14,74	0,9779	14,90	18,36	80	29,87	36,04	10	48,73	56,54
5	12,00	14,84	8	15,00	18,48	70	30,44	36,70	00	49,16	56,98
4	12,08	14,93	7	15,08	18,58	60	31,00	37,34	0,9190	49,64	57,45
3	12,15	15,02	6	15,17	18,68	50	31,62	38,04	80	50,09	57,92
2	12,23	15,12	5	15,25	18,78	40	32,25	38,75	70	50,52	58,36
1	12,31	15,21	4	15,33	18,88	30	32,87	39,47	60	50,96	58,80
0	12,38	15,30	3	15,42	18,98	20	33,47	40,14	50	51,38	59,22

Spec. Gew.	Gew.-Proc.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Gew.-Proc.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Gew.-Proc.	Vol.-Proc.	Spec. Gew.	Gew.-Proc.	Vol.-Proc.
0,9140	51,79	59,63	0,8830	65,42	72,77	0,8520	78,52	84,27	0,8210	90,64	93,75
30	52,23	60,07	20	65,83	73,15	10	78,92	84,60	00	91,00	94,00
20	52,58	60,52	10	66,26	73,54	00	79,32	84,93	0,8190	91,36	94,26
10	53,13	60,97	00	66,70	73,93	0,8490	79,72	85,26	80	91,71	94,51
00	53,57	61,40	0,8790	67,13	74,33	80	80,13	85,59	70	92,07	94,76
0,9090	54,00	61,84	80	67,54	74,70	70	80,54	85,94	60	92,44	95,03
80	54,48	62,31	70	67,96	75,08	60	80,96	86,28	50	92,81	95,29
70	54,95	62,79	60	68,38	75,45	50	81,36	86,61	40	93,18	95,55
60	55,41	63,24	50	68,79	75,83	40	81,76	86,93	30	93,55	95,82
50	55,86	63,69	40	69,21	76,20	30	82,15	87,24	20	93,93	96,08
40	56,32	64,14	30	69,63	76,57	20	82,54	87,55	10	94,28	96,32
30	56,77	64,58	20	70,04	76,94	10	82,92	87,85	00	94,62	96,55
20	57,21	65,01	10	70,44	77,29	00	83,31	88,16	0,8090	94,97	96,78
10	57,63	65,41	00	70,84	77,64	0,8390	83,69	88,46	80	95,32	97,02
00	58,05	65,81	0,8690	71,25	78,00	80	84,08	88,76	70	95,68	97,27
0,8990	58,50	66,25	80	71,67	78,36	70	84,48	89,08	60	96,03	97,51
80	58,95	66,69	70	72,09	78,73	60	84,88	89,39	50	96,37	97,73
70	59,39	67,11	60	72,52	79,12	50	85,27	89,70	40	96,70	97,94
60	59,83	67,53	50	72,96	79,50	40	85,65	89,99	30	97,03	98,16
50	60,26	67,93	40	73,38	79,85	30	86,04	90,29	20	97,37	98,37
40	60,67	68,33	30	73,79	80,22	20	86,42	90,58	10	97,70	98,59
30	61,08	68,72	20	74,23	80,60	10	86,81	90,88	00	98,03	98,80
20	61,50	69,11	10	74,68	81,00	00	87,19	91,17	0,7990	98,34	98,98
10	61,92	69,50	00	75,14	81,40	0,8290	87,58	91,46	80	98,66	99,16
00	62,36	69,92	0,8590	75,59	81,80	80	87,96	91,75	70	98,96	99,35
0,8890	62,82	70,35	80	76,04	82,19	70	88,36	92,05	60	99,29	99,55
80	63,26	70,77	70	76,46	82,54	60	88,76	92,36	50	99,61	99,75
70	63,70	71,17	60	76,88	82,90	50	89,16	92,66	40	99,94	99,86
60	64,13	71,58	50	77,29	83,25	40	89,54	92,94	39	99,97	99,98
50	64,57	71,98	40	77,71	83,60	30	89,92	93,23	38	100,0	100,0
40	65,00	72,38	30	78,12	83,94	20	90,29	93,49			

Obige Tabelle enthält meist nur die specifischen Gewichte in drei Decimalen ausgedrückt. Die dazwischen liegenden specifischen Gewichte und die letzteren entsprechenden Gewichtsprocente und Volumprocente können leicht durch Rechnung gefunden werden, indem man die Differenz zweier auf einander folgender Procentzahlen durch 10 dividirt und diesen Quotienten für die Abnahme des specifischen Gewichts um je 0,001 addirt. Z. B. entspricht ein

specif. Gewicht von 0,953 : 32,87 Gew.-Proc., bezüglich 39,47 Vol.-Proc., von 0,952 : 33,47 Gew.-Proc., bezüglich 40,14 Vol.-Proc. Alkohol.; die Differenz beider beträgt 0,60, bezüglich 0,67. Ein specif. Gewicht von 0,9529 entspricht somit 32,87 + 0,06 = 32,93 Gew.-Proc. oder 39,47 + 0,067 = 39,537 Vol.-Proc. Alkohol; ein specif. Gewicht von 0,9525 : 32,87 + 5 × 0,06 = 33,17 Vol.-Proc. oder 39,47 + 5 × 0,067 = 39,805 Vol.-Proc. Alkohol.

An Stelle der gewöhnlichen, nur das specifische Gewicht angebenden Aräometer bedient man sich zur Bestimmung des Alkoholgehaltes gewöhnlich der sogenannten Alkoholometer, welche an Stelle des specifischen Gewichtes direct den entsprechenden Alkoholgehalt, entweder in Volumprocenten — Alkoholometer von Tralles — oder in Gewichtsprocenten — Alkoholometer von Richter — angeben.

Im Deutschen Reiche wurde früher der Alkoholgehalt des käuflichen Weingeistes nach Volumprocenten bestimmt, und zwar mittelst des Alkoholometers von Tralles, für eine Temperatur von 12,5° R. oder von 15,6° C. Unter einem Alkohol von 90 Proc. Tralles wird daher ein solcher verstanden, welcher bei 15,6° C. in 100 Vol.-Thln. 90 Vol.-Thle. reinen Aethylalkohols enthält. Die Bestimmungen des Alkoholgehaltes mittelst des Alkoholometers von Tralles gelten jedoch nur für eine Temperatur von 15,6° C. Ist die Temperatur des zu prüfenden Alkohols eine andere als 15,6° C., so muss in der Angabe des Alkoholometers eine Correctur angebracht werden. Letztere geschieht nach folgender Regel: Man multiplicire die betreffende Temperaturdifferenz mit 0,4 und ziehe das so erhaltene Product von den gefundenen Volumprocenten ab, wenn die Temperatur des untersuchten Alkohols höher war, als 15,6° C., man addire es, wenn die Temperatur eine niedrigere war.

Man habe z. B. mittelst des Alkoholometers von Tralles den Gehalt eines Weingeistes bei 17,6° C. zu 90 Proc. gefunden, so würde derselbe bei der Normaltemperatur von 15,6° C. nur 89,2 Proc. betragen:

$$90 - \frac{2 \times 4}{10} = 89,2.$$

Hätte man andererseits den Gehalt eines Weingeistes bei 10,6° C. zu 85 Vol.-Proc. ermittelt, so betrüge derselbe bei der Normaltemperatur von 15,6° C. 87 Vol.-Proc.:

$$85 + \frac{5 \times 4}{10} = 87.$$

Vom 31. December 1888 ab wird im Deutschen Reiche der Alkoholgehalt des käuflichen Weingeistes nur noch nach Gewichtsprocenten mittelst des Gewichtsalkoholometers, unter Zugrundelegung einer Normaltemperatur von 15° C., bestimmt. Ueber die Umrechnung der bei anderen Temperaturen ermittelten Gewichtsprocente Alkohol auf die Normaltemperatur von 15° C. siehe die Tabellen auf S. 200 und 201.

Die Umrechnung von Volumprocenten Alkohol: Procente Tralles, in Gewichtsprocente Alkohol: Procente Richter, und umgekehrt, kann leicht nach vorstehender Tabelle oder durch nachstehende Formeln bewirkt werden:

$$G = \frac{V \times 0{,}7947}{s} \text{ und } V = \frac{G \times s}{0{,}7947},$$

worin:

G = Gewichtsprocente: Procente **Richter**,
V = Volumprocente: Procente **Tralles**,
s = specif. Gewicht des fraglichen Weingeistes bei 15° C.,
0,7947 = specif. Gewicht des wasserfreien Alkohols bei 15° C.
(Wasser von 15° C. = 1.)

Der Verkauf von Alkohol findet bisher in Deutschland fast allgemein nach dem Maass, nicht nach dem Gewichte statt. Als Verkaufseinheit dient hierbei ein Volum Alkohol, welches man mit 10 000 Literprocenten bezeichnet. Da 100 Literprocente einem Liter absoluten, 100procentigen Alkohols entsprechen, so sind 10 000 Literprocente gleich einem Hektoliter (100 Liter) absoluten, 100procentigen Alkohols, 1 Literprocent mithin gleich 10 ccm absoluten, 100procentigen Alkohols.

Unter Zugrundelegung obiger Verkaufseinheit entsprechen z. B. 50 Liter Alkohol von 90 Vol.-Proc. einem Verkaufswerthe von 50 × 90 = 4500 Literprocenten.

Um den Alkoholgehalt in Flüssigkeiten zu bestimmen, welche neben Alkohol und Wasser noch andere Substanzen gelöst enthalten, wie z. B. im **Wein**, im **Bier** etc., giebt es verschiedene Methoden, von denen die nachstehenden die gebräuchlichsten sind:

1. In eine tubulirte geräumige Retorte oder in einen Destillirkolben (s. Fig. 12 a. S. 14), welche mit einem **Liebig**'schen Kühler in Verbindung stehen, gebe man 100 ccm oder eine beliebige andere, genau abgemessene Menge der zu prüfenden Flüssigkeit und destillire im Sandbade oder auf dem Drahtnetze unter sorgfältiger Kühlung $^1/_2$ bis $^2/_3$ der angewendeten Flüssigkeitsmenge ab. Das Destillat werde alsdann genau gemessen, hierauf das specifische Gewicht desselben genau bei 15,5° C. bestimmt und schliesslich aus letzterem, unter Berücksichtigung des Volums des Destillates, die Menge Alkohol ermittelt, welche in der destillirten Flüssigkeit enthalten war.

Angenommen, es seien von 100 ccm Bier 52 ccm abdestillirt worden, und das specifische Gewicht des Destillates habe bei 15,5° 0,9892 betragen, so entspricht diesem Werthe nach obiger Tabelle ein Alkoholgehalt von 8,00 Volumprocent; 100 ccm des angewendeten Bieres enthalten somit 4,16 Vol.-Proc. Alkohol:

$$\frac{8 \times 52}{100} = 4{,}16.$$

Soll der Alkoholgehalt nicht in Volumprocenten, sondern in Gewichtsprocenten ausgedrückt werden, so sind die in vorstehendem Beispiele angewendeten 100 ccm Bier, entsprechend dem specifischen Gewichte, in Grammen auszudrücken, das Destillat ist zu wägen und dann unter Berücksichtigung des so ermittelten Gewichtes der Alkoholgehalt zu berechnen. Angenommen, das specifische Gewicht des untersuchten Bieres habe 1,0150 betragen, so entsprechen 100 ccm desselben 101,5 g. Das Destillat habe 50,5 g gewogen und das specifische Gewicht desselben sei bei 15,5° C. als 0,9892 ermittelt, entsprechend nach umstehender Tabelle 6,43 Gew.-Proc. Alkohol, so enthält das untersuchte Bier 3,199 Gew.-Proc. Alkohol;

$$\frac{50{,}5 \times 6{,}43}{101{,}5} = 3{,}199.$$

Amtliche Tabelle zur Ermittelung der wahren Stärke des Alko
Alkoholometers bei einer Temper

Temperatur °C.	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	7
	Wahre für obige scheinbare Stärke (Gew.-Proc.)																		
9	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,0	80,
10	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,8	75,8	76,8	77,8	78,8	79,
11	61,5	62,5	63,5	64,5	65,5	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77.4	78,4	79,
12	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,0	79,
13	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70.6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,6	78,
14	60,5	61,5	62,5	63,5	64,5	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,4	78,
15	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,0	78,
16	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,6	77,
17	59,5	60,5	61,5	62,5	63,5	64,4	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71.4	72,4	73,4	74,4	75,4	76,4	77,
18	59,0	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,0	77,
19	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,6	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,6	76,
20	58,5	59,5	60,5	61,5	62,5	63,2	64,2	65,2	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,2	76,
21	58,0	59,0	60,0	61,0	62,0	63,0	64,0	65,0	66,0	67,0	68,0	69,0	70,0	71,0	72,0	73,0	74,0	75,0	76,
22	57,5	58,5	59,5	60,5	61,5	62,6	63,6	64,6	65,6	66,6	67,6	68,6	69,6	70,6	71,6	72,6	73,6	74,6	75,
23	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0	62,2	63,2	64,2	65,2	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,2	75,
24	57,0	58,0	59,0	60,0	61,0	61,8	62,8	63,8	64,8	65,8	66,8	67,8	68,8	69,8	70,8	71,8	72,8	73,8	74,
25	56,5	57,5	58,5	59,5	60,5	61,4	62,4	63,4	64,4	65,4	66,4	67,4	68,4	69,4	70,4	71,4	72,4	73,4	74,
26	56,0	57,0	58,0	59,0	60,0	61,2	62,2	63,2	64,2	65,2	66,2	67,2	68,2	69,2	70,2	71,2	72,2	73,2	74,

Der Alkoholgehalt ergiebt sich unmittelbar, wenn man das Destillat auf das Volum oder auf das Gewicht der destillirten Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und dann bei 15,5° C. genau das specifische Gewicht bestimmt.

2. Um den Alkoholgehalt des Weines zu bestimmen, bedient man sich auch bisweilen an Stelle vorstehender Methode des Ebullioskops oder des Geissler'schen Vaporimeters.

Die Anwendung des Ebullioskops beruht darauf, dass verschiedene Gemische aus Wasser und Alkohol auch einen verschiedenen Siedepunkt besitzen, der um so niedriger liegt, je mehr Alkohol in der Flüssigkeit vorhanden ist und umgekehrt. Will man mittelst des Ebullioskops den Alkoholgehalt einer Flüssigkeit bestimmen, so erhitzt man letztere in einem geeigneten Gefässe zum Sieden, senkt ein besonders construirtes Thermometer in die Dämpfe ein und liest an letzterem aus dem Stande des Quecksilberfadens direct die empirisch ermittelten Alkoholprocente ab.

3. Genauere Resultate als das Ebullioskop, dessen Angaben nur annähernde sind, liefert bei sorgfältiger Construction das Geissler'sche Vaporimeter.

…h. der Gew.-Proc. bei 15° C., wenn der Gehalt mittelst des Gewichts-
…wischen 9 und 26° C. bestimmt war.

81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Wahre für obige scheinbare Stärke (Gew.-Proc.).																			
83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,6	98,6	99,6	—	—
82,8	83,8	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91,6	92,6	93,6	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4	—	—
82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,0	99,0	—	—
82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,0	94,0	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8	—
81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91,6	92,6	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6	99,6	—
81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2	—
81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,0	99,0	100
80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,6	88,6	89,6	90,6	91,6	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	97,8	98,8	99,8
80,4	81,4	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,4	94,4	95,4	96,4	97,4	98,4	99,4
80,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0	91,0	92,0	93,2	94,2	95,2	96,2	97,2	98,2	99,2
79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,6	87,8	88,8	89,8	90,8	91,8	92,8	93,8	94,8	95,8	96,8	98,0	99,0
79,2	80,2	81,2	82,4	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,4	91,4	92,4	93,6	94,6	95,6	96,6	97,6	98,6
79,0	80,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,2	91,2	92,2	93,2	94,2	95,2	96,4	97,4	98,4
78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,6	86,8	87,8	88,8	89,8	90,8	91,8	93,0	94,0	95,0	96,0	97,0	98,2
78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,4	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,4	90,6	91,6	92,6	93,6	94,8	95,8	96,8	97,8
77,8	78,8	79,8	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0	86,0	87,0	88,2	89,2	90,2	91,2	92,2	93,4	94,4	95,4	96,4	97,6
77,6	78,6	79,6	80,6	81,6	82,6	83,6	84,6	85,8	86,8	87,8	88,8	89,8	91,0	92,0	93,0	94,0	95,2	96,2	97,2
77,2	78,2	79,2	80,2	81,2	82,2	83,2	84,4	85,4	86,4	87,4	88,4	89,6	90,6	91,6	92,8	93,8	94,8	96,0	97,0

Die **Anwendung** des Vaporimeters beruht darauf, dass die Spannkraft der Dämpfe eines Gemisches aus Alkohol und Wasser bei einer bestimmten Temperatur (im vorliegenden Falle bei der Siedetemperatur des Wassers) eine um so grössere ist, je grösser der Gehalt desselben an Alkohol ist. Die Tension des reinen Alkoholdampfes ist nämlich schon bei 78,4° C. gleich dem Drucke einer Atmosphäre, während die Tension des Wasserdampfes erst bei 100° C. diesem Drucke entspricht. Erhitzt man daher eine alkoholische Flüssigkeit, wie z. B. den Wein, in einem geschlossenen, mit einer Art Manometer in Verbindung stehenden Raume auf 100°, so wird das Quecksilber in dem Manometer um so höher steigen, je mehr Alkohol in der Flüssigkeit vorhanden ist. Eine an dem Quecksilbersteigrohr angebrachte Scala lässt dann bei dem Geissler'schen Vaporimeter aus dem Stande des Quecksilbers direct die Alkoholprocente ablesen.

4. Zur annähernden **Bestimmung des Alkoholgehaltes im Biere** benutzte man früher bisweilen auch die sogenannte **halymetrische Bierprobe**. Diese Probe gründet sich darauf, dass 100 Thle. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 36 Thle. Kochsalz auflösen, Alkohol dagegen so gut

Amtliche Tabelle zur Umrechnung von 1 kg Weingeist in Liter Weingeist, bei 15° C.

Gew.-Proc.	1 kg = Liter	Gew.-Proc.	1 kg = Liter	Gew.-Proc.	1 kg = Liter	Gew.-Proc.	1 kg = Liter
1	1,0038	35	1,0560	67	1,1396	84	1,1957
2	1,0057	36	1,0580	67,5	1,1412	84,5	1,1975
3	1,0075	37	1,0601	68	1,1427	85	1,1994
4	1,0092	38	1,0623	68,5	1,1442	85,5	1,2012
5	1,0109	39	1,0644	69	1,1458	86	1,2030
6	1,0125	40	1,0667	69,5	1,1474	86,5	1,2049
7	1,0140	41	1,0690	70	1,1489	87	1,2068
8	1,0155	42	1,0713	70,5	1,1505	87,5	1,2087
9	1,0170	43	1,0737	71	1,1521	88	1,2106
10	1,0184	44	1,0761	71,5	1,1536	88,5	1,2125
11	1,0198	45	1,0785	72	1,1552	89	1,2144
12	1,0211	46	1,0810	72,5	1,1568	89,5	1,2164
13	1,0224	47	1,0835	73	1,1584	90	1,2183
14	1,0237	48	1,0860	73,5	1,1600	90,5	1,2205
15	1,0250	49	1,0886	74	1,1617	91	1,2223
16	1,0262	50	1,0912	74,5	1,1633	91,5	1,2243
17	1,0275	51	1,0939	75	1,1649	92	1,2264
18	1,0288	52	1,0966	75,5	1,1665	92,5	1,2285
19	1,0301	53	1,0993	76	1,1682	93	1,2305
20	1,0314	54	1,1020	76,5	1,1698	93,5	1,2327
21	1,0327	55	1,1047	77	1,1715	94	1,2348
22	1,0341	56	1,1075	77,5	1,1731	94,5	1,2370
23	1,0355	57	1,1103	78	1,1749	95	1,2392
24	1,0369	58	1,1131	78,5	1,1765	95,5	1,2413
25	1,0384	59	1,1160	79	1,1782	96	1,2436
26	1,0400	60	1,1188	79,5	1,1799	96,5	1,2458
27	1,0415	61	1,1218	80	1,1817	97	1,2482
28	1,0432	62	1,1247	80,5	1,1834	97,5	1,2505
29	1,0448	63	1,1276	81	1,1851	98	1,2528
30	1,0466	64	1,1306	81,5	1,1868	98,5	1,2552
31	1,0483	65	1,1336	82	1,1886	99	1,2576
32	1,0502	65,5	1,1351	82,5	1,1903	99,5	1,2601
33	1,0521	66	1,1366	83	1,1922	100	1,2626
34	1,0540	66,5	1,1381	83,5	1,1939		

Amtliche Tabelle zur Ermittelung des Gewichtes von 1 Liter Weingeist bei 10, 15, 20 und 25° C.

Gew.-Proc. 15° C.	1 Liter = Kilogramm				Gew.-Proc. 15° C.	1 Liter = Kilogramm			
	10° C.	15° C.	20° C.	25° C.		10° C.	15° C.	20° C.	25° C.
60	0,8982	0,8942	0,8901	0,8860	83,5	0,8424	0,8381	0,8337	0,8293
61	0,8959	0,8919	0,8878	0,8837	84	0,8411	0,8368	0,8324	0,8280
62	0,8936	0,8896	0,8855	0,8813	84,5	0,8398	0,8356	0,8312	0,8268
63	0,8913	0,8873	0,8832	0,8790	85	0,8386	0,8343	0,8299	0,8255
64	0,8890	0,8850	0,8808	0,8766	85,5	0,8374	0,8330	0,8287	0,8242
65	0,8867	0,8826	0,8785	0,8742	86	0,8361	0,8317	0,8274	0,8229
66	0,8844	0,8803	0,8761	0,8719	86,5	0,8348	0,8305	0,8261	0,8217
67	0,8821	0,8779	0,8737	0,8695	87	0,8335	0,8291	0,8248	0,8204
68	0,8797	0,8756	0,8714	0,8671	87,5	0,8322	0,8279	0,8235	0,8191
69	0,8774	0,8732	0,8690	0,8647	88	0,8309	0,8266	0,8222	0,8178
70	0,8750	0,8709	0,8666	0,8623	88,5	0,8296	0,8253	0,8209	0,8165
71	0,8727	0,8685	0,8642	0,8599	89	0,8283	0,8239	0,8196	0,8152
72	0,8703	0,8661	0,8618	0,8575	89,5	0,8270	0,8226	0,8183	0,8139
73	0,8679	0,8637	0,8594	0,8551	90	0,8256	0,8213	0,8169	0,8125
73,5	0,8668	0,8626	0,8583	0,8539	90,5	0,8243	0,8200	0,8156	0,8112
74	0,8656	0,8613	0,8570	0,8527	91	0,8229	0,8186	0,8143	0,8099
74,5	0,8644	0,8602	0,8558	0,8515	91,5	0,8215	0,8173	0,8129	0,8086
75	0,8632	0,8589	0,8546	0,8502	92	0,8202	0,8159	0,8116	0,8072
75,5	0,8620	0,8577	0,8534	0,8490	92,5	0,8188	0,8145	0,8102	0,8059
76	0,8608	0,8565	0,8522	0,8478	93	0,8174	0,8131	0,8088	0,8045
76,5	0,8596	0,8553	0,8510	0,8466	93,5	0,8160	0,8117	0,8074	0,8031
77	0,8584	0,8541	0,8497	0,8453	94	0,8146	0,8103	0,8060	0,8017
77,5	0,8572	0,8529	0,8485	0,8441	94,5	0,8132	0,8089	0,8046	0,8003
78	0,8559	0,8516	0,8473	0,8429	95	0,8117	0,8075	0,8032	0,7989
78,5	0,8548	0,8505	0,8461	0,8417	95,5	0,8103	0,8060	0,8018	0,7974
79	0,8535	0,8492	0,8448	0,8404	96	0,8088	0,8046	0,8003	0,7960
79,5	0,8523	0,8480	0,8436	0,8392	96,5	0,8073	0,8031	0,7989	0,7946
80	0,8511	0,8467	0,8424	0,8380	97	0,8059	0,8016	0,7974	0,7931
80,5	0,8499	0,8455	0,8412	0,8368	97,5	0,8043	0,8002	0,7960	0,7917
81	0,8486	0,8443	0,8399	0,8355	98	0,8028	0,7987	0,7945	0,7902
81,5	0,8474	0,8431	0,8387	0,8343	98,5	0,8013	0,7971	0,7930	0,7887
82	0,8461	0,8418	0,8374	0,8330	99	0,7998	0,7956	0,7914	0,7872
82,5	0,8449	0,8406	0,8362	0,8318	99,5	0,7982	0,7941	0,7899	0,7857
83	0,8436	0,8393	0,8349	0,8305	99,8	0,7973	0,7931	0,7890	0,7848

wie gar nichts von dem Kochsalz aufnimmt, so dass mithin eine Flüssigkeit um so weniger Kochsalz zu lösen vermag, je reicher sie an Alkohol ist. Sättigt man daher das zu prüfende Bier mit Kochsalz, so kann man aus der Menge des gelösten Salzes, unter Zuhülfenahme von Tabellen, annähernd den Alkoholgehalt desselben ermitteln.

Ueber die Details der unter 2. 3. und 4. nur dem Principe nach angegebenen, analytisch nur sehr wenig verwendeten Alkoholbestimmungsmethoden sind die Lehrbücher der technischen Chemie zu befragen.

Handelssorten des Aethylalkohols.

Der vollkommen wasserfreie, absolute Aethylalkohol, *Alcohol absolutus verus*, findet sich nicht im Handel vor (über dessen Bereitung siehe S. 188 und 189).

Der beste käufliche absolute Alkohol enthält 99 Vol.-Proc. oder 98,38 Gew.-Proc. wasserfreien Alkohols. Derselbe besitzt bei 15° ein specif. Gewicht von 0,7980. Ein derartiger Alkohol führt gewöhnlich den Namen *Alcohol absolutus venalis* oder *Spiritus vini absolutus venalis*.

Als *Spiritus vini alcoholisatus* findet ein Alkohol von 96 Vol.-Proc. oder 93,89 Gew.-Proc. praktische Verwendung. Das specifische Gewicht eines solchen Alkohols beträgt 0,812 bei 15° C.

In der Pharmacie bedient man sich besonders eines Alkohols von 90 bis 91 Vol.-Proc. oder 85,74 bis 87,04 Gew.-Proc., entsprechend einem specif. Gewichte von 0,8340 bis 0,8310. Ein Alkohol dieser Concentration führt die Namen *Spiritus vini rectificatissimus*, *Spiritus vini*, *Spiritus*, *Alcohol vini*, *Alcohol*, Weingeist.

Als *Spiritus vini rectificatus*, *Spiritus vini dilutus*, *Spiritus dilutus*, verdünnter Weingeist bezeichnet die *Pharmac. germ. Ed. III.* ein Gemisch aus 7 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Volum-Proc. und 3 Thln. destillirten Wassers. Ein derartig verdünnter Alkohol enthält 68 bis 69 Volum-Proc. oder 60,38 bis 61,43 Gew.-Proc. wasserfreien Alkohols, entsprechend einem specif. Gewichte von 0,8950 bis 0,8930 bei 15° C.

Für pharmaceutische Zwecke dient ausschliesslich Aethylalkohol, welcher aus Kartoffeln bereitet ist (Kartoffelspiritus), wogegen der aus Rübenmelasse dargestellte Alkohol (Rübenspiritus), wegen seines unangenehmen Geruches, hierzu keine Verwendung finden soll.

Tabelle

zur Verdünnung des Weingeistes mit Wasser, nach Gay-Lussac, angebend, wie viel Volume Wasser erforderlich sind, um 100 Volume Weingeist von bekanntem Gehalte bis auf einen bestimmten Gehalt zu verdünnen.

Das verdünnte Product soll zeigen Vol.-Proc.	Der zu verdünnende Weingeist enthält bei 15° C. Volumprocente									
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
90	6,4									
85	13,3	6,56								
80	20,9	13,79	6,83							
75	29,5	21,89	14,48	7,20						
70	39,1	31,05	23,14	15,35	7,20					
65	50,2	41,63	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	63,0	53,65	44,48	35,44	26,47	17,37	8,76			
55	78,0	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	95,9	74,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	117,5	105,34	93,30	81,38	60,54	57,78	46,09	34,47	22,90	11,41
40	144,4	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	178,7	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,98	73,08	58,21	43,59
30	224,1	206,22	188,57	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,46
25		266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20		355,80	329,84	304,01	278,26	252,68	226,98	201,43	175,95	150,55
15		505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,65
10		804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,59	450,19	399,85

Prüfung des Aethylalkohols.

Bei der Prüfung des Alkohols pflegt man gewöhnlich zunächst den Gehalt an wasserfreiem Alkohol festzustellen. Letzterer ergiebt sich leicht durch das Alkoholometer oder durch Bestimmung des specifischen Gewichtes unter Berücksichtigung der Temperatur (s. S. 198) und der Tabelle auf S. 195 bis 197.

Die sonstige gute Beschaffenheit des Alkohols ergiebt sich durch folgende Merkmale:

Farblosigkeit. Der Alkohol sei auch in dicker Flüssigkeitsschicht vollkommen wasserhell. Er werde auch nicht gefärbt auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit: Gerbstoff, aus den Fässern herrührend —, ebensowenig beim Vermischen oder Schichten mit einem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure: Rübenspiritus (auch denaturirter Alkohol), zeigt allmälig eine röthliche Färbung, bezüglich eine rothbraune Zone.

Flüchtigkeit. Der Alkohol besitze einen rein geistigen Geruch, neutrale Reaction und hinterlasse beim Verdunsten (20 ccm) auf einem Uhrglase keinen wägbaren Rückstand.

Löslichkeit. Der Alkohol mische sich mit Wasser in jedem Mengenverhältnisse vollkommen klar, ebenso auch ohne Trübung und ohne Färbung mit concentrirter, kohlensäurefreier Kalilauge.

Fuselöl etc. Lässt man einige Tropfen des zu prüfenden Alkohols durch Verreiben auf der Handfläche verdunsten, so verbleibe keine Spur eines unangenehmen, fuseligen Geruches. Letzterer tritt noch deutlicher hervor, wenn man etwa 10 ccm des zu prüfenden Alkohols mit 10 ccm Wasser mischt und alsdann den Alkohol bei mässiger Wärme verdunsten lässt. Das zurückbleibende Wasser sei vollkommen geruchlos, zeige kein Oelhäutchen, besitze neutrale Reaction und werde weder von Schwefelwasserstoffwasser, noch von Schwefelammonium verändert. Auch durch Schütteln von 10 ccm Alkohol mit 20 ccm Wasser und 10 ccm Aether und Verdunstenlassen der Aetherschicht auf einem Bäuschchen Watte, lässt sich der Fuselgehalt durch den Geruch wahrnehmen.

Nach der *Pharmac. germ. Ed. III.* sollen 50 ccm Alkohol mit 1 ccm Kalilauge gemischt, die Mischung auf 5 ccm verdunstet und der Rückstand schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt werden; ein Geruch nach Fusel soll alsdann nicht auftreten.

Denaturirter Alkohol. Die Denaturirung des Alkohols für technische Zwecke soll nach dem Gesetze vom 15. XII. 1887 mit einem Gemisch aus 4 Thln. rohem Holzgeist (vergl. S. 182) und 1 Thl. Pyridinbasen *) geschehen, welches dem zu denaturirenden Alkohol in dem Verhältniss von 2,5 Liter zu 100 Liter reinen Alkohols zugesetzt wird. Obigem Denaturirungsgemisch können auch 4 Proc. Lavendel- und 6 Proc. Rosmarinöl noch zugesetzt werden. Zur Herstellung von Lacken oder von chemischen Präparaten (Chloroform, Alkaloide etc.) wird die Denaturirung durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Proc. Terpentinöl, oder von 0,025 Proc. Thieröl oder von 10 Proc. Aether, zur Darstellung von Essig durch Zusatz von Wasser und Essig bewirkt.

Zur Herstellung von Braunglasur ist die Denaturirung durch Zusatz von 20 Proc. einer Lösung von 1 Thl. Schellack in 2 Thln. Alkohol von 95 Proc. zulässig.

Die Erkennung von denaturirtem Alkohol kann schon durch den eigenthümlichen Geruch des betreffenden Alkohols geschehen, namentlich wenn man etwas davon mit Wasser verdünnt oder auf der Handfläche verreibt.

Zum Nachweise von rohem Methylalkohol in Aethylalkohol versetzt man 20 ccm des zu prüfenden Aethylalkohols mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000); bei reinem Aethylalkohol bleibt die Rothfärbung während wenigstens 5 Minuten nahezu unverändert bestehen. Enthält der Aethylalkohol 1 Proc. Holzgeist **), so tritt schon nach 1 bis 2 Minuten Braunfärbung des Gemisches ein; bei 2 Proc. Methylalkohol schon nach kaum einer Minute und bei 5 Proc.

---

*) Die zur Denaturirung bestimmten Pyridinbasen sollen weingelbe Farbe besitzen, flüchtig sein, sich mit Wasser klar mischen und zu $\frac{9}{10}$ unter 140° C. überdestilliren. Beim Schütteln von 20 ccm dieser Pyridinbasen mit 20 ccm Natronlauge von 1,4 specif. Gewicht sollen mindestens 18,5 ccm der Basen ungelöst bleiben. Beim Versetzen von 10 ccm einer wässerigen Lösung der Pyridinbasen 1 : 100 mit 5 ccm fünfprocentiger Chlorcadmiumlösung soll nach wenigen Augenblicken deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. 10 ccm der wässerigen Pyridinbasenlösung 1 : 100 sollen mit 5 ccm Nessler'schem Reagens (s. I. anorg. Theil, S. 130) einen weissen Niederschlag geben. 1 ccm Pyridinbasen in 10 ccm Wasser gelöst, soll zur Sättigung nicht weniger als 10 ccm Normal-Schwefelsäure gebrauchen.

**) Diese Angaben beziehen sich auf käuflichen, gereinigten Methylalkohol.

Aethylalkoholgehalt sofort. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit einem notorisch reinen Aethylalkohol aus.

Nach der *Pharmac. germ. Ed. III.* soll die Farbe eines Gemisches aus 10 ccm Weingeist mit 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb übergehen.

Gefärbten oder anderweitig verunreinigten Alkohol destillire man vor der Prüfung mit Kaliumpermanganat im Wasserbade ab.

Aldehyd. Zum Nachweise von Aldehyd versetze man a) den mit einem gleichen Volum Wasser verdünnten Alkohol (10 ccm) mit 1 ccm ammoniakalischer Silbernitratlösung: 3 g Silbernitrat, gelöst in 30 g Ammoniak von 0,923 specif. Gewicht, diese Lösung gemischt mit 3 g Aetznatron, gelöst in 30 g Wasser (allmälig im Dunkeln eintretende Reduction).

b) 10 ccm Alkohol werden mit 1 ccm einer frischbereiteten, farblosen wässerigen Lösung von salzsaurem Metadiamidobenzol (1 : 10) versetzt; es zeige sich innerhalb von 2 bis 4 Minuten keine gelbe oder rothgelbe Färbung. Bei längerem Stehen liefert auch reiner Alkohol eine Gelbfärbung. Auf diese Weise sind noch 0,001 Proc. Aldehyd nachweisbar.

c) 10 ccm Alkohol, mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gemischt, werden mit 2 ccm reinen, gegen Nessler'sches Reagens indifferenten Chloroforms geschüttelt, das wieder abgeschiedene Chloroform mit Hülfe eines Scheidetrichters getrennt und mit etwas Nessler'schem Reagens durchgeschüttelt; es trete keine gelbe oder gelbrothe Färbung des letzteren ein. Nach Crismer giebt Aldehyd noch in einer Verdünnung von 1 : 400 000 eine Gelbfärbung.

Alkoholische Getränke.

Als alkoholische oder geistige Getränke bezeichnet man eine Reihe von Flüssigkeiten, welche ihren Geschmack und ihre Wirkung ganz oder zum Theil dem Gehalte an Alkohol verdanken. Die Menge des Alkohols, welche in derartigen Getränken vorhanden ist, ist je nach der Bereitung derselben eine sehr verschiedene:

Branntwein.

Als Branntwein bezeichnet man einen Alkohol von 40 bis 50 Vol.-Proc., welcher meist durch Destillation vergohrener Flüssigkeiten verschiedenen Ursprungs, zuweilen aber auch durch einfaches Mischen von stärkerem Weingeist mit Wasser bereitet wird. Die durch Destillation gewonnenen Branntweine enthalten gewöhnlich kleine Mengen aromatisch riechender, mit dem Alkohol übergehender Stoffe beigemengt, welche demselben, je nach dem Ursprunge, einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack verleihen *). Zu letzteren Branntweinsorten gehören:

Der Arrac (*Spiritus oryzae*), welcher durch Destillation von vergohrener Reismaische oder vergohrenem Palmensaft in Ostindien gewonnen wird, enthält etwa 60 Vol.-Proc. Alkohol und besitzt ein specif. Gewicht von 0,914 bis 0,918. Der Arrac enthält gewöhnlich nur 0,08 Proc. Extract, 0,020 Proc. Asche und nur Spuren von Chlor-, Schwefelsäure- und Calciumverbindungen.

Der Cognac wurde ursprünglich nur durch Destillation des Weines im südlichen Frankreich, besonders im Charente-Departement, gewonnen (s. S. 184). Gegenwärtig bezeichnet man mit dem Namen Cognac Branntweine, die nur

*) Geruch, Geschmack und Farbe derartiger Branntweine wird jedoch sehr häufig durch Zusätze künstlicher Aether, Essenzen und Tincturen nachgeahmt, besonders bei Arrac, Cognac und Rum.

als Grundlage einen Theil abgelagertes Weindestillat enthalten, im Uebrigen durch Mischen mit Weingeist und Wasser hergestellt werden. Ein reines Weindestillat kommt als Cognac jetzt kaum noch im Handel vor. Dieser Antheil von Weindestillat, welcher in den sogenannten echten Cognacs enthalten ist, wird in Frankreich nicht nur aus Charentewein gewonnen, sondern auch durch Destillation von spanischen, portugiesischen, italienischen und anderen Weinen erhalten. Auch in Deutschland, Oesterreich, Italien, Californien etc. wird jetzt nach demselben Principe Cognac hergestellt. Die Farbe des Cognacs wird bei den feineren Sorten durch Lagern des Weindestillates in eichenen oder eschenen Fässern herbeigeführt; die billigeren Cognacsorten werden häufig mit Caramel oder mit Rosinen- und Pflaumenauszügen gefärbt. Bisweilen erhalten letztere Sorten auch einen Zusatz von altem Weisswein oder von etwas Zucker, um denselben die Härte zu benehmen, die sonst erst durch längeres Lagern verloren geht.

Aehnlich wie beim Cognac liegen auch gegenwärtig die Verhältnisse beim Franzbranntwein (s. S. 184).

Der Cognac enthält 50 bis 60 Vol.-Proc. Alkohol, 0,6 bis 1,2 Proc. Extract, 0,01 bis 0,02 Proc. Asche, 0,3 bis 0,8 Proc. Zucker. Das specif. Gewicht beträgt 0,922 bis 0,940. Ein Cognac, welcher nach der Inversion (s. Wein) mehr als 0,8 Proc. Zucker, auf Traubenzucker berechnet, enthält, ist als künstlich versüsst zu beanstanden.

Der Rum, Taffia, Rataffia (*Spiritus Sacchari*), welcher aus vergohrener Zuckerrohrmelasse und aus vergohrenen Rohrzuckerrückständen besonders in Westindien (Jamaica-Rum) bereitet wird, enthält gewöhnlich 60 bis 72 Vol.-Proc. Alkohol, entsprechend einem specif. Gewichte von 0,872 bis 0,887. Der Extractgehalt des Rums beträgt gewöhnlich 0,04 bis 0,85 Proc., der Aschengehalt 0,004 bis 0,05 Proc. Es kommen jedoch auch echte Jamaica-Rums im Handel vor mit einem Gehalt von 75 bis 90 Vol.-Proc. Alkohol. Der frisch destillirte Rum ist farblos; die dunkelgelbe Farbe tritt erst beim Lagern desselben in eichenen Fässern, in Folge einer Aufnahme von Extractivstoffen, auf. Nicht selten wird dieselbe künstlich, durch Zusatz von Caramel hervorgerufen.

Der Alkoholgehalt der zahlreichen übrigen Branntweinsorten schwankt zwischen 40 und 50 Vol.-Proc.; schlechtere Sorten enthalten häufig etwas weniger, bessere Sorten etwas mehr an Alkohol. So beträgt der Alkoholgehalt z. B. des Kornbranntweins (aus Roggen) 45 bis 50 Vol.-Proc., des gewöhnlichen Branntweins (aus Kartoffeln) 40 bis 45 Vol.-Proc., des Whisky (aus Gerste oder Mais) 50 bis 60 Vol.-Proc., des Genièvre oder Gin (Branntwein, welcher über zerstossene Wachholderbeeren destillirt ist) 48 bis 50 Vol.-Proc., des Zwetschenbranntweins oder Slivovitza (aus vergohrenen reifen Zwetschen) 50 Vol.-Proc., des Kirschwassers (aus vergohrenen, mit den Kernen zerstossenen Kirschen) 46 bis 50 Vol.-Proc.

Das Kirschwasser enthält 0,03 bis 0,1 Proc. Essigsäure, 0,001 bis 0,002 Proc. Asche und 0,0003 bis 0,0017 Proc. Cyanwasserstoff. Häufig enthält es auch Spuren von Kupfer: Blaufärbung durch einen Splitter von Guajakholz.

Eine chemische Charakterisirung der Echtheit eines Rums, Cognacs, Arracs, Franzbranntweins etc. ist kaum mit Sicherheit ausführbar. Das Aeussere, der Geruch, der Geschmack, die Farbe pflegen, unter Benutzung eines notorisch echten Vergleichsobjectes, noch am meisten Anhaltspunkte zu liefern.

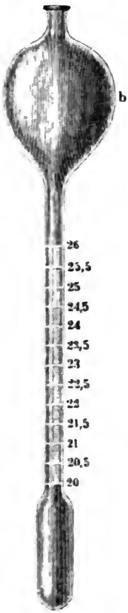
Als Liqueure bezeichnet man Mischungen aus Wasser, Alkohol und Zucker (bisweilen auch Glycerin) mit verschiedenen aromatisch riechenden und schmeckenden Stoffen, deren Alkoholgehalt zwischen 30 und 55 Vol.-Proc. schwankt. Man unterscheidet feine Liqueure (Rosoglio) und ordinäre

Liqueure (Aquavite), je nach der grösseren oder geringeren Sorgfalt in der Auswahl der Materialien und in der Herstellung. Sehr stark zuckerhaltige, fast ölartig fliessende Liqueure werden Crèmes genannt.

Bei der Untersuchung von Branntwein, Liqueuren etc. pflegen folgende Punkte ins Auge gefasst zu werden:

1. Aeusseres, Farbe, Geruch, Geschmack, specifisches Gewicht. 2. Extractgehalt, Aschengehalt (vergleiche Bier, Wein). 3. Alkoholgehalt. Letzterer wird entweder durch directe Bestimmung mit dem Alkoholometer oder durch Destillation (vergl. S. 199) ermittelt. 4. Reaction: neutral oder doch nur sehr schwach sauer. 5. Prüfung auf Chlor, Schwefelsäure, Kalk, nachdem der Alkohol unter Wasserzusatz verjagt ist. Bei normal destillirten Spirituosen sind nur Spuren hiervon vorhanden. 6. Prüfung auf Metalle durch H^2S in dem von Alkohol befreiten, mit HCl angesäuerten Liquidum. 7. Freie Schwefelsäure (in gewöhnlichem Branntwein) giebt sich zunächst durch stark saure Reaction und durch starke Reaction mit $BaCl^2$, sowie ferner beim Eindampfen mit Methylviolettlösung oder etwas Zucker (vergl. Essig) zu erkennen. Behufs quantitativer Bestimmung ermittle man die Acidität des durch Eindampfen oder besser durch Destilliren mit Wasserdämpfen von Essigsäure befreiten (vergl. Wein) Branntweins durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. 8. Zuckergehalt. Derselbe wird in derselben Weise, wie im Wein bestimmt (siehe S. 215). 9. Bestimmung des Fuselgehaltes. Der qualitative Nachweis des Fuselöls im Branntwein geschieht nach den Angaben auf S. 206, die quantitative Bestimmung desselben gelangt nach der von E. Sell verbesserten Röse-Stutzer'schen Methode, durch Ausschütteln mit Chloroform, zur Ausführung.

Fig. 26.



a. Vorversuch. In das trockene Schüttelgefäss (Fig. 26) bringe man mit Hülfe eines langhalsigen, bis fast auf den Boden reichenden Trichters, ohne die Wandungen des Apparates zu benetzen, 20 ccm reinen, möglichst wasser- und alkoholfreien Chloroforms von 15° C., so dass der untere Meniscus desselben scharf mit dem Theilstrich 20 zusammenfällt. Hierauf trägt man in das Schüttelgefäss 100 ccm fuselfreien Alkohols von genau 30 Vol.-Proc. (specif. Gewicht 0,96564 bei 15,5° C.), der auf 15,5° C. abgekühlt ist, und 1 ccm Schwefelsäure von 1,2857 specif. Gewicht ein, verschliesst mit einem Korke, lässt dann den Inhalt in die Kugel *b* fliessen und schüttelt die Mischung 150 mal tüchtig durch. Der Apparat ist hierauf in einen mit Wasser von 15,5° C. gefüllten Cylinder einzusenken. Nachdem sich die beiden Flüssigkeitsschichten getrennt haben, versetzt man den Apparat in eine rotirende Bewegung, um die an den Wandungen haftenden Chloroformtröpfchen nach unten zu bringen, und liest schliesslich, nach 10 Minuten langem Stehen bei 15,5° C., das Volum der Chloroformschicht an der Scala ab. Die abgelesene Zahl (z. B. 21,64) dient als Basis für die Volumvermehrung der Chloroformschicht bei der Prüfung des Branntweins, dieselbe muss daher für das anzuwendende Chloroform jedesmal erst sicher festgestellt werden.

b. Hauptversuch. Zur Bestimmung des Fuselgehaltes werden 200 ccm des zu untersuchenden Branntweins von 15,5° C., nach Zusatz von etwas Kalilauge, zu $\frac{4}{5}$ in einem geeigneten Destillirapparate in einen 200 ccm-Kolben abdestillirt, das Destillat (von 15,5° C.) bis zur Marke mit Wasser verdünnt und dann bei 15,5° C. genau das specifische Gewicht desselben ermittelt [D]. Enthält das vorliegende Destillat D unter Zugrundelegung der Hehner'schen Tabelle (siehe S. 195) mehr als 30 Vol.-Proc. Alkohol, so ergiebt sich die Wassermenge, welche zu je 100 ccm desselben zuzusetzen ist, nach der Tabelle S. 211. Ist das Destillat D dagegen alkoholärmer als 30 Vol.-Proc., so ist dasselbe durch Zusatz von absolutem Alkohol entsprechend zu verstärken. Die Menge absoluten Alkohols (x), welche je 100 ccm obigen Destillats D von V Volumprocenten zuzusetzen ist, um dasselbe 30 procentig zu machen, ergiebt sich als: $\frac{300 - 10\,V}{7}$ ccm, nach dem Ansatze:

$$(100 + x) : (V + x) = 100 : 30.$$

Ist obiges Destillat D auf die eine oder die andere Weise auf 30 Vol.-Proc. gebracht, so ist nochmals das specifische Gewicht desselben genau bei 15,5° C. zu bestimmen und letzteres nöthigenfalls scharf auf 0,96564 zu bringen. Die so erhaltene Flüssigkeit ist alsdann genau in derselben Weise, wie bei dem Vorversuche mit Chloroform und Schwefelsäure (siehe oben) zu schütteln und das Volum der Chloroformschicht schliesslich ebenfalls an der Scala abzulesen. Letztere Prüfung ist doppelt auszuführen.

Je 0,01 ccm Volumvermehrung der Chloroformschicht über die bei dem Vorversuch a ermittelte Grundzahl entspricht einem Gehalte von 0,006631 Vol. Proc. Fuselöl. Hatte z. B. der Vorversuch eine Volumvermehrung der Chloroformschicht von 20 ccm auf 21,64 ccm, der Hauptversuch dagegen eine solche auf 21,84 ccm ergeben, so würde die durch den Fuselgehalt des untersuchten Branntweins bedingte Volumvermehrung des Chloroforms 21,84 — 21,64 = 0,2 ccm betragen. Das betreffende Destillat würde somit 20 × 0,006631 = 0,13262 Vol.-Proc. Fuselöl enthalten.

Der auf diese Weise ermittelte Fuselölgehalt bedarf jedoch noch einer Umrechnung, da das Branntweindestillat D, wenn es nicht zufällig gerade 30 Vol.-Proc. Alkohol enthielt, durch einen Zusatz von Wasser oder von absolutem Alkohol erst hierauf gebracht wurde. Ist f der direct ermittelte Fuselgehalt, a die Anzahl Cubikcentimeter Wasser oder absoluter Alkohol, die zu je 100 ccm des Destillates D zugesetzt werden mussten, um das specif. Gewicht von 0,96564 bei 15,5° C. (= 30 Vol.-Proc. Alkohol) zu erzielen, so ergeben sich die wirklichen Volum-Procente Fuselöl (x) nach dem Ansatze:

$$100 : f = (100 + a) : x; \qquad x = \frac{f\,(100 + a)}{100}.$$

Angenommen, 100 ccm des Destillates D seien zur Erzielung eines Alkoholgehaltes von 30 Vol.-Proc. mit 50 ccm Wasser verdünnt worden, und es habe sich nach der directen Bestimmung ein Gehalt von 0,13262 Vol.-Proc. Fuselöl ergeben (siehe oben), so würde der wirkliche Fuselölgehalt des untersuchten Branntweins 0,198975 Vol.-Proc. betragen:

$$x = \frac{0{,}13262\ (100 + 50)}{100}; \qquad x = 0{,}198975.$$

Von 258 im Kaiserlichen Gesundheitsamte nach obiger Methode untersuchten Deutschen Trinkbranntweinen enthielten 33 kein Fuselöl; 51 bis zu 0,05; 55: 0,05 bis 0,1; 37: 0,1 bis 0,15; 45: 0,15 bis 0,2; 27: 0,2 bis 0,25; 6: 0,25 bis 0,3; 4: 0,3 bis 0,5 Vol.-Proc. Fuselöl.

Tabelle zur Verdünnung des Alkoholdestillats auf 30 Vol.-Proc.
(Temperatur 15,5° C.)

Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proc.	sind zuzus. Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proc.	sind zuzus. Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proc.	sind zuzus. Wasser ccm	Zu 100 ccm Alkohol v. Vol.-Proc.	sind zuzus. Wasser ccm
30	0	44	47,1	58	94,9	72	143,2
31	3,3	45	50,5	59	98,3	73	146,7
32	6,7	46	53,9	60	101,8	74	150,2
33	10,0	47	57,3	61	105,2	75	153,6
34	13,4	48	60,7	62	108,6	76	157,1
35	16,7	49	64,1	63	112,1	77	160,6
36	20,1	50	67,5	64	115,5	78	164,1
37	23,4	51	70,9	65	119,0	79	167,6
38	26,8	52	74,3	66	122,4	80	171,1
39	30,2	53	77,7	67	125,9	81	174,6
40	33,5	54	81,2	68	129,4	82	178,1
41	36,9	55	84,6	69	132,8	83	181,6
42	40,3	56	88,0	70	136,3	84	185,1
43	43,7	57	91,4	71	139,7	85	188,6

Die zwischen den ganzen Procentzahlen liegenden Bruchtheile (Zehntel) sind leicht durch Rechnung zu ermitteln, z. B. 30,1 : 0,33; 30,2 : 0,66; 30,3 : 0,99 etc.

Wein.

Der Name „Wein" kommt streng genommen ausschliesslich dem Getränke zu, welches durch Vergährung des ausgepressten Saftes reifer Trauben und Klärung des vergohrenen Productes, ohne jedweden Zusatz, erhalten wird: Naturwein (vergl. unten).

Die Gährung des Traubensaftes — Mostes*) — findet ohne directen Hefezusatz statt. Die beim Stehen des Mostes an der Luft aus der Atmosphäre in denselben hineingelangenden Hefekeime entwickeln sich schon nach kurzer Zeit zu Hefezellen, welche ihrerseits den vorhandenen Zucker in Alkohol und Kohlensäureanhydrid, sowie kleine Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure zerlegen. Ist die Gährung des Mostes beendet, so wird der Wein auf sogenannte Lagerfässer, welche damit vollständig angefüllt werden, gebracht und bei einer Temperatur von 5 bis 10° C. mehrere Monate behufs Klärung der Ruhe überlassen. Während dieses Lagerns findet noch eine geringe Nachgährung

*) Die Ermittelung des Zuckergehaltes im Moste geschieht meist durch Senkspindeln, sogenannte Mostwagen. Die sehr gebräuchliche Oechsle'sche Mostwage zeigt auf einer Scala die Zahlen 50 bis 130 (Oechsle'sche Grade), entsprechend den specif. Gewichten 1,050 bis 1,130. 50° Oechsle = 10,4, 51° = 10,6, 52° = 10,8, 53° = 11 Proc. Zucker, u. s. w.

statt, gleichzeitig setzen sich allmälig die Hefetheilchen mit etwas Weinstein und anderen Stoffen zu Boden.

Die Bildung des Aromas — der Blume —, welches besonders die feinen Weine auszeichnet, findet erst während des Lagerns des Weines statt. Die Blume des Weines wird gebildet durch sehr geringe Mengen ätherartiger Verbindungen der Caprinsäure und der Caprylsäure, der sogenannten Oenanthäther.

Die Farbe der rothen Weine rührt von dem blauen Farbstoffe (Oenocyanin) der Hülsen der blauen oder blauschwarzen Trauben her, mit welchen man den Most behufs Herstellung von Rothwein gähren lässt. Hierbei geht der blaue Farbstoff der Hülsen mit etwas Gerbsäure (Oenotannin) in Lösung und erleidet dabei durch die freie Säure des Weines eine Umwandlung in Roth.

Die überwiegende Mehrzahl der im Handel befindlichen Weine sind keine naturellen Producte, sondern Flüssigkeiten, auf welche die Methoden der sogenannten Weinverbesserung in mehr oder minder starkem Maasse zur Anwendung gekommen sind. Diese, in gewissem Umfange (siehe unten) gesetzlich erlaubte Verbesserung der Weine bezweckt, minderwerthigen Sorten den Charakter eines Genussmittels zu verleihen. Dies geschieht entweder durch eine Vermehrung des Alkoholgehaltes oder eine Verminderung des Säuregehaltes oder endlich durch beides zu gleicher Zeit.

Das Chaptalisiren, ein von dem französischen Minister Chaptal eingeführtes Verfahren der Weinverbesserung, besteht in einer Abstumpfung des zu grossen Säuregehaltes des Mostes durch Marmorpulver und in einer Vermehrung des Zuckergehaltes durch Zusatz von Rohrzucker.

Das Gallisiren — Verfahren von Ludwig Gall — bezweckt ebenfalls eine Verminderung des Säuregehaltes und Erhöhung des Zuckergehaltes des Mostes, gleichzeitig aber auch eine Vermehrung des Weines selbst. Zu diesem Behufe wird der saure Most bis zum normalen Säuregehalte mit Wasser verdünnt und hierauf Traubenzucker in entsprechender Menge zugefügt.

Das Pétiotisiren — Verfahren von Pétiot — besteht einfach darin, dass man Weintrester wiederholt mit Zuckerwasser vergähren lässt; das Scheelisiren — nach Scheele, dem Entdecker des Glycerins benannt — in einem Zusatz von 1 bis 3 Proc. Glycerin zu dem vergohrenen Weine.

Das Gypsen der Weine besteht darin, dass man den Most mit einem Zusatze von Gyps vergähren lässt, um hierdurch eine schnellere Klärung des vergohrenen Productes und Erhöhung des Feuers herbeizuführen.

Nach dem Gesetze vom 20. IV. 1892 ist als Verfälschung oder Nachmachung des Weines im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes vom 14. V. 1879 nicht anzusehen: I. Die anerkannte Kellerbehandlung, einschliesslich der Haltbarmachung des Weines, auch wenn dabei Alkohol oder geringe Mengen von mechanisch wirkenden Klärungsmitteln (Eiweiss, Gelatine, Hausenblase etc.), von Kochsalz, Tannin, Kohlensäure, schwefliger Säure oder daraus entstandener Schwefelsäure in den Wein gelangen. Die Menge des zugesetzten Alkohols darf jedoch bei Weinen, die als deutsche in den Verkehr kommen, nicht mehr als 1 Raumtheil auf 100 Raumtheile Wein betragen. II. Die Vermischung (Verschnitt) von Wein mit Wein. III. Die Entsäuerung mittelst reinen gefällten Calciumcarbonats. IV. Der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben-, Invert- und Stärkezucker, auch in wässeriger Lösung. Durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung darf jedoch der Gehalt des Weines an Extractivstoffen und Mineralbestandtheilen nicht unter die bei ungezuckertem Wein des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, in der Regel beobachteten Grenzen herabgesetzt werden. Nach den Bestimmungen vom 29. IV. 1892 soll der Gesammtgehalt an Extractivstoffen nicht unter 1,5 g, der nach Abzug der

nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extractrest nicht unter 1,1 g, der nach Abzug der freien Säuren (Gesammtsäure) verbleibende Extractrest nicht unter 1,0 g, der Gehalt an Mineralbestandtheilen (Asche) nicht unter 0,14 g für 100 ccm Wein betragen.

Das Verfahren des Chaptalisirens, Gallisirens, Alkoholisirens (Zusetzen von Alkohol zum Most oder zum Wein) und Gypsens innerhalb gewisser Grenzen ist somit nach dem Gesetz an und für sich nicht direct als eine Fälschung des Weines zu bezeichnen.

Die Verfahren der sogenannten Weinverbesserung, des Chaptalisirens, Gallisirens, Alkoholisirens etc. würden nur dann an sich als eine Fälschung aufzufassen sein, wenn der Name „Wein" nur einem Getränke zukäme, welches ohne jeden Zusatz, nur durch alkoholische Gährung von reinem Traubensafte bereitet ist, wenn somit die Begriffe „Wein" und „Naturwein" identificirt würden, was jedoch nach dem Gesetze vom 20. IV. 1892 nicht der Fall ist.

Als eine strafbare Handlung ist es aber unter allen Umständen zu bezeichnen, wenn die in obiger Weise verbesserten oder veredelten Weine als echte naturelle Producte, als Naturwein, ausgegeben und verkauft werden.

Als eine Verfälschung des Weines im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes (vom 14. V. 1879) ist insbesondere nach dem Gesetze vom 20. IV. 1892 anzusehen die Herstellung von Wein unter Verwendung 1) eines Aufgusses von Zuckerwasser auf ganz oder theilweise ausgepresste Trauben; 2) eines Aufgusses von Zuckerwasser auf Weinhefe; 3) von Rosinen, Korinthen, Saccharin oder anderen Süssstoffen als vorstehend unter IV. namhaft gemacht sind; 4) von Säure oder säurehaltigen Körpern oder von Bouquetstoffen; 5) von Gummi oder anderen Körpern, durch welche der Extractgehalt erhöht wird (unbeschadet der obigen, unter I. und IV. angegebenen Bestimmungen). Die unter Anwendung eines der vorbezeichneten Verfahren hergestellten Getränke oder Mischungen derselben mit Wein dürfen nur unter einer, ihre Beschaffenheit erkennbar machenden oder einer sie von Wein unterscheidenden Bezeichnung: Tresterwein, Hefenwein, Rosinenwein, Kunstwein etc., feilgehalten werden.

Pétiotisirte Weine gehören zur Kategorie der Kunstweine, d. h. zu denjenigen Producten, welche ohne Traubensaft bereitet werden, sei es nun durch Vergährung von Zuckerlösung, bei Gegenwart gewisser Zusätze, oder sei es durch einfaches Mischen von Wasser, Alkohol, Glycerin etc. mit kleinen Mengen künstlich erzeugten Oenanthäthers. Das Gleiche gilt von den scheelisirten Weinen.

Bei der Herstellung von Weinen, welche als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Handel kommen, gilt der Zusatz von Rosinen zum Most oder Wein nicht als Verfälschung. Auch für Schaumweine kommen obige Bestimmungen nicht in Betracht, jedoch dürfen dieselben, ebenso wie Obst- und Beerenobstweine, kein Saccharin und ähnliche Süssstoffe enthalten. Lösliche Aluminiumsalze, Baryum-, Strontium- und Magnesiumverbindungen, Borsäure, Glycerin, Kermesbeeren, Salicylsäure, unreiner (fuselhaltiger) Sprit, unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker, Theerfarbstoffe oder Gemische, welche einen der genannten Stoffe enthalten, dürfen Wein, weinhaltigen oder weinähnlichen Getränken, die Anderen als Nahrungs- oder Genussmittel dienen sollen, nicht zugesetzt werden. Rothweine dürfen, mit Ausnahme ausländischer Dessert-, Süss- und Südweine, im Liter nicht mehr Schwefelsäure enthalten, als in 2 g Kaliumsulfat: K^2SO^4, vorhanden ist.

Bestandtheile des Weines.

Die wesentlichsten Bestandtheile des Weines sind die folgenden: Wasser, Aethylalkohol, Homologe des Aethylalkohols (Propyl-, Butyl-, Amylalkohole etc.), Oenanthäther (Caprinsäure-, Caprylsäure- und andere Säure-Aether), Essigsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure (in schlechten Jahren), Weinsäure, Traubensäure (?), saures weinsaures und saures traubensaures Kalium, weinsaures und traubensaures Calcium, Gerbstoff, Farbstoff (besonders im Rothwein), gummi- und schleimartige Substanzen, Glycerin, Traubenzucker, eiweissartige Stoffe, Fette, Mineralstoffe (Kalium, Calcium gebunden an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor etc.), Ammoniumsalze und Salze von Aminbasen.

Das Mengenverhältniss der einzelnen Weinbestandtheile ist je nach der Beschaffenheit des Mostes, der Art der Gährung und der Aufbewahrung ein sehr verschiedenes, immerhin ist das Verhältniss der Einzelbestandtheile zu einander ein derartiges, dass sich aus demselben Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Qualität des Weines ergeben.

Weinanalyse.

A. Weiss- und Rothweine.

Zur Beurtheilung der Qualität eines Weines sind nachstehende Bestimmungen nach folgenden im Jahre 1884 im Reichsgesundheitsamte vereinbarten Methoden auszuführen:

1. Specifisches Gewicht bei 15° C., mit Hülfe der Westphal'schen Waage oder des Pyknometers zu ermitteln.

2. Alkohol. Der Alkoholgehalt der verschiedenen Weine schwankt innerhalb folgender Grenzen: leichte deutsche Weine 5 bis 6,5 Gew.-Proc., gute deutsche Weine 7 bis 9 Gew.-Proc., französische Weine 8 bis 10 Gew.-Proc., spanische, italienische, ungarische, griechische Weine 12 bis 16 Gew.-Proc.

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Weine geschieht am geeignetsten durch Destillation eines genau abgemessenen Weinquantums (100 ccm), und Berechnung der Alkoholmenge aus dem specifischen Gewichte des Destillates bei genau 15,5° C., unter Zugrundelegung der Alkoholtabelle von Hehner (vergleiche S. 195). Der Alkoholgehalt wird, ebenso wie der Gehalt an den sonstigen Bestandtheilen (siehe S. 222), in der Weise angegeben, dass gesagt wird, wie viel Gramm Alkohol in 100 ccm Wein enthalten sind.

Waren von 100 ccm Wein z. B. 55 ccm abdestillirt, deren specif. Gewicht bei 15,5° C. 0,9750, entsprechend 17,25 Gew.-Proc. Alkohol, betrug, so enthält derselbe in 100 ccm 9,49 g Alkohol:

$$\frac{55 \times 17,25}{100} = 9,4875.$$

3. Extract. Als den Extractgehalt des Weines bezeichnet man die Summe der im Weine enthaltenen nicht flüchtigen Bestandtheile, welche nach dem Eindampfen und Trocknen bei 100° C. zurückbleiben.

Der Extractgehalt des gewöhnlichen Weines schwankt zwischen 1,5 und 4 Proc. Im Mittel beträgt derselbe bei guten Weinen etwa 2 Proc. Sogenannte Kunstweine (siehe oben), ebenso auch die stark gallisirten Weine enthalten wesentlich geringere, Südweine und süsse Weine wesentlich grössere Mengen von Extract.

Zur Bestimmung des Weinextractes dampft man die Hälfte des Weinrückstandes von der Alkoholbestimmung (entsprechend 50 ccm Wein) in einer genau gewogenen flachen Platinschale (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe

und 75 ccm Inhalt) im Wasserbade zur Trockne ein, trocknet den Rückstand im Luftbade (siehe I. anorgan. Theil, Fig. 60, S. 135) bei 100° C., oder besser im Wassertrockenschranke, bis zum constanten Gewichte (etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden lang) und wägt ihn nach dem Erkalten im Exsiccator.

Von Weinen, die mehr als 3 Proc. Extract enthalten, ist zur directen Extractbestimmung weniger als 50 ccm anzuwenden, so dass nur 1 bis 1,5 g Extract zur Wägung gelangen.

In annähernder Weise lässt sich der Extractgehalt des Weines (bei extractreichen Weinen und Süssweinen) auch mit Hülfe der Schultze'schen Tabellen (siehe Bier), durch genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes des nach der Abdestillation des Alkoholes verbleibenden Rückstandes ermitteln, nachdem letzterer zuvor durch Verdünnung mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht ist.

Der Extractgehalt betrage im Minimum 1,5 g, nach Abzug der Gesammtsäure im Minimum 1 g in 100 ccm Wein (vergl. S. 212). Gute Weissweine enthalten nach Abzug der Gesammtsäure im Mittel 1,28 g, gute Rothweine im Mittel 1,55 g Extract in 100 ccm Wein.

4. Traubenzucker. In jedem Weine sind kleine Mengen von Traubenzucker enthalten, welche bei der Gährung nicht gespalten worden sind. Die Menge desselben schwankt in den gewöhnlichen, normal vergohrenen Weinen zwischen 0,1 und 0,4 Proc., sie beträgt im Mittel 0,15 bis 0,2 Proc.

Die Bestimmung des Traubenzuckers kann bei Weissweinen, nach Entfernung des Alkohols durch Eindampfen von 100 ccm des zuvor genau neutralisirten Weines auf etwa 50 ccm im Wasserbade, unter Anwendung letzterer Menge, direct gewichtsanalytisch nach dem Verfahren von E. Wein oder von Allihn geschehen (siehe unter Traubenzucker). Rothweine sind zuvor durch Schütteln mit reiner Thierkohle zu entfärben.

Vermuthet man neben Traubenzucker noch Rohrzucker, so führt man letzteren, nach dem Verjagen des Alkohols, zunächst in Invertzucker über, indem man 50 ccm Wein zunächst genau neutralisirt, dann zur Hälfte eindampft, hierauf mit Wasser wieder zu 50 ccm verdünnt und schliesslich den so vorbereiteten Wein in einem Kolben mit 3 Tropfen Salzsäure von 1,124 specif. Gewicht $\frac{1}{2}$ Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Zur weiteren Bestimmung des Zuckers wird letztere Flüssigkeit alsdann mit Natronlauge neutralisirt, hierauf filtrirt und darin, unter Anwendung der ganzen Menge, der Zucker als Traubenzucker nach dem Verfahren von E. Wein oder von Allihn bestimmt. Die Menge des Rohrzuckers ergiebt sich dann aus der Differenz der vor und nach der Inversion gefundenen und als Traubenzucker berechneten Werthe ($2C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11}$).

Die bei diesen Bestimmungen des Zuckergehaltes erzielten Werthe sind nur annähernde, da der Wein noch Substanzen enthält, welche ebenfalls reducirend auf alkalische Kupferlösung einwirken.

5. Polarisation. Von grossem Werthe für die Entscheidung, ob ein Wein aus reinem Traubensafte, oder unter Zusatz von Traubenzucker — Gallisiren — gewonnen wurde, ist nach C. Neubauer das Verhalten desselben gegen das polarisirte Licht.

Reine naturelle Weine zeigen im Wild'schen Polaristrobometer*) in einem 220 mm langen Rohr nur eine Rechtsdrehung von 0,1 bis 0,3°. Be-

*) 1° Wild = 4,6043° Soleil; 1° Soleil = 0,217189° Wild; 1° Wild = 2,89005° Ventzke-Soleil; 1° Ventzke-Soleil = 0,346015° Wild.

trägt die Drehung mehr als 0,3°, so ist der betreffende Wein als gallisirt zu beanstanden. Die stärkere Rechtsdrehung gallisirter Weine rührt von einer dextrinartigen, stark rechtsdrehenden, unvergohrenen Substanz — Amylin, Gallisin — her, welche im käuflichen Traubenzucker stets in grösserer oder kleinerer Menge vorhanden ist.

Bei stärker gefärbten Weissweinen versetzt man 60 ccm Wein mit 3 ccm Bleiessig, filtrirt den Niederschlag ab und fügt zu 30 ccm des Filtrats 1,5 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung, filtrirt nochmals und polarisirt das Filtrat im 220 mm-Rohr. Man erhält hierdurch eine Verdünnung des Weines von 10 : 11, welche zu berücksichtigen ist.

Bei Rothweinen werden 60 ccm Wein mit 6 ccm Bleiessig versetzt, die Mischung filtrirt und zu 30 ccm Filtrat 3 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung gefügt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit, welche einer Verdünnung von 5 : 6 entspricht, ist hierauf zu polarisiren (im 220 mm-Rohr).

An Stelle des Bleiessigs können auch möglichst kleine Mengen von gereinigter Thierkohle verwendet werden. In diesem Falle ist ein Zusatz von Natriumcarbonat nicht erforderlich, auch wird das Volumen des Weines hierdurch nicht verändert.

Beobachtet man bei der Polarisation einer Schicht des unverdünnten Weines von 220 mm Länge eine stärkere Rechtsdrehung als 0,3° Wild, so wird folgendes Verfahren nothwendig:

I. 210 ccm des Weines werden in einer Porcellanschale unter Zusatz von einigen Tropfen einer 20 proc. Kaliumacetatlösung auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren nach und nach 200 ccm Weingeist von 90 Vol.-Proc. Die weingeistige Lösung wird, wenn vollständig geklärt, in einen Kolben abgegossen oder filtrirt und der Weingeist bis auf ungefähr 5 ccm abdestillirt oder abgedampft. Den Rückstand versetzt man mit 15 ccm Wasser und etwas in Wasser aufgeschwemmter Thierkohle, filtrirt in einen kleinen graduirten Cylinder und wäscht so lange mit wenig Wasser nach, bis das Filtrat 30 ccm beträgt.

Zeigt dasselbe bei der Polarisation jetzt eine Drehung von mehr als + 0,5° Wild, so enthält der Wein die unvergährbaren Stoffe des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin).

II. Wurde bei der Prüfung auf Zucker mit Fehling'scher Lösung mehr als 0,3 g Zucker in 100 ccm gefunden, so kann die ursprünglich durch Amylin hervorgebrachte Rechtsdrehung durch den linksdrehenden Zucker vermindert worden sein; obige Alkoholfällung ist in diesem Falle auch dann vorzunehmen, wenn die Rechtsdrehung geringer ist als 0,3° Wild. Der Zucker ist aber vorher durch Zusatz reiner Hefe zum Vergähren zu bringen. Zu letzterem Zwecke verdampft man 210 ccm des Weines bis auf 100 ccm, fügt nach dem Erkalten etwa 5 g guter, stärkefreier Presshefe, die zuvor mit Wasser angerieben ist, zu und lässt alsdann die Mischung 36 bis 48 Stunden bei 20 bis 25° C. stehen. Die vergohrene Flüssigkeit ist hierauf nach I. (s. oben) weiter zu untersuchen.

III. Bei sehr erheblichem Gehalte an (Fehling'sche Lösung) reducirendem Zucker und verhältnissmässig geringer Linksdrehung kann die Verminderung der Linksdrehung durch Rohrzucker oder Dextrine oder durch Amylin hervorgerufen sein. Zum Nachweise des ersteren wird der Wein durch dreistündiges Erhitzen mit einigen Tropfen Salzsäure auf 60° C. (vergl. 4.) invertirt und nochmals polarisirt. Hat hierdurch die Linksdrehung zugenommen, so ist das Vorhandensein von Rohrzucker nachgewiesen. Der Nachweis des Dextrins

ist nach dem unter „Gummi" angegebenen Verfahren (14) zu führen. Bei Gegenwart von Rohrzucker ist dem Weine möglichst reine, ausgewaschene Hefe zuzusetzen, und nach beendeter Gährung (vergl. II.) zu polarisiren. Die Gegenwart von Dextrinen oder von Amylin würde sich dann durch eine Rechtsdrehung der Flüssigkeit zu erkennen geben.

Die Erkennung chaptalisirter, d. h. mit Rohrzucker versetzter Weine ist in den meisten Fällen auf optischem Wege nicht möglich, da dieselben im vollständig vergohrenen Zustande optisch inactiv sind.

6. Glycerin. Das Glycerin gehört zu den normalen, durch die alkoholische Gährung gebildeten Bestandtheilen des Weines. Der Gehalt der normalen Weine an Glycerin schwankt zwischen 0,6 und 1,5 Proc. Kunstweine enthalten weniger, scheelisirte Weine beträchtlich mehr Glycerin.

Zur Bestimmung des Glycerins im Weine dampft man 100 ccm Wein (Süssweine, s. unten) in einer tiefen Porcellanschale im Wasserbade bis auf circa 10 ccm ein, setzt etwas Quarzsand und Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction zu und verdampft zur Trockne. Den zerriebenen Rückstand extrahirt man im Soxhlet'schen Apparate drei bis vier Stunden lang mit Alkohol von 96 Vol.-Proc. (auf der Asbestpappe) und verdunstet den Alkoholauszug bis zur zähflüssigen Consistenz. Der Rückstand wird mit 10 ccm absoluten Alkohols aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefässe mit 15 ccm Aether vermischt, bis zur Klärung stehen gelassen und die klar abgegossene, eventuell filtrirte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fliesst, und darauf noch eine Stunde im Wassertrockenschranke getrocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen.

Bei Süssweinen (über 5 g Zucker in 100 ccm Wein) setzt man zu 50 ccm Wein (in einem geräumigen Kolben) etwas Sand und eine hinreichende Menge pulverigen, gelöschten Kalkes und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten werden 100 ccm Weingeist von 96 Vol.-Proc. zugefügt, der sich bildende Niederschlag absetzen gelassen, letzterer von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und mit Weingeist von derselben Stärke nachgewaschen. Den Weingeist des Filtrats verdampft man und behandelt den Rückstand nach dem oben beschriebenen Verfahren.

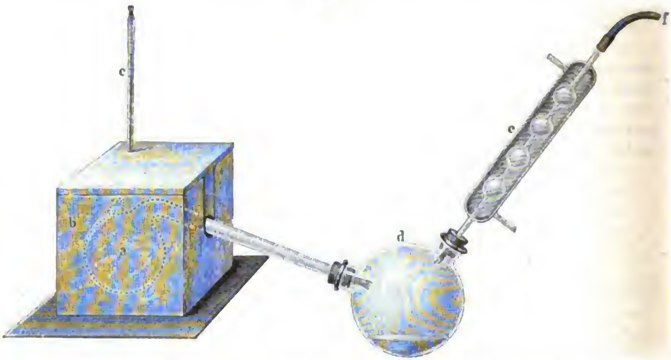
Die vorstehende, officielle Glycerinbestimmungsmethode lässt an Zuverlässigkeit viel zu wünschen übrig. Exactere Resultate liefert das folgende, von Dr. A. Partheil ausgearbeitete Verfahren, nach welchem das Glycerin in dem unter Leitung des Verfassers dieses Buches stehenden Laboratorium im Wein und im Bier bestimmt wird.

50 ccm Wein oder Bier werden nach Zusatz einer Messerspitze voll Calciumcarbonat bis auf 10 bis 15 ccm eingedampft, die Flüssigkeit dann durch ein kleines Filter in eine tubulirte, etwa 100 ccm fassende Retorte *a* filtrirt und das Unfiltrirte mit wenig Wasser nachgewaschen. Die Retorte wird hierauf mit einer Kugelvorlage *d*, in deren zweiter Oeffnung ein Kühler *e* eingepasst ist, luftdicht in Verbindung gebracht (Fig. 27 a. f. S.) und der Retorteninhalt soweit als möglich abdestillirt. Die Destillation selbst erfolgt über einer dünnen Eisenplatte im Luftbade, und zwar bei einer Temperatur von 120° C. Das Luftbad construirt man sich zweckmässig aus zusammengelegter Asbestpappe in Form eines viereckigen, unten offenen Kastens, den man über die Retorte derartig stülpt, dass dieselbe von allen Seiten eingeschlossen ist. Zur Controle der Temperatur ist in den abnehmbaren Deckel des Luftbades ein Thermometer *c* eingefügt. Die Retorte selbst ist in das Luftbad so eingehängt, dass der Boden derselben noch 2 bis 3 cm von der Eisenplatte entfernt ist. Während

der Destillation ist die Vorlage *d* durch das aus dem Kühler *e* abfliessende Wasser zu kühlen.

Ist die erste Destillation bei 120° C. beendet, so lässt man auf etwa 60° C. abkühlen, evacuirt den Apparat durch eine bei *f* angebrachte Wasserstrahlluftpumpe, erhöht dann die Temperatur des Luftbades auf 180° C. und setzt hierbei, unter einem Drucke von 25 bis 30 mm, die Destillation noch $1\frac{1}{2}$ Stunde fort. Hierauf lässt man, unter Aufhebung der Druckverminderung, abkühlen, bringt alsdann in die Retorte *a* 10 ccm Wasser und destillirt nochmals bei 120° C. Luftbadtemperatur und gewöhnlichem Druck soweit als möglich ab. Das Glycerin befindet sich alsdann vollständig in der Vorlage *d*. Sollte das Destillat in Folge Ueberspritzens gefärbt sein, so ist dasselbe in demselben

Fig. 27.



Apparate, und zwar unter den gleichen Bedingungen, noch einmal der Destillation zu unterwerfen.

Das glycerinhaltige Destillat wird hierauf mit Wasser bis zu etwa 200 ccm verdünnt, 8 bis 10 g festes Kalihydrat zugefügt, die kalte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung von 5 Proc. versetzt, bis die blauschwarze Farbe nicht mehr verschwindet, und eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Alsdann leitet man in die Mischung SO^2 ein, bis eine völlig wasserklare Lösung erzielt ist, fügt 20 ccm Eisessig zu, erhitzt in einer Porcellanschale bis zur vollständigen Verjagung der schwefligen Säure und fällt schliesslich die gebildete Oxalsäure:

$$C^3H^5(OH)^3 + 6\,O = [C^2H^2O^4 + 2\,H^2O] + CO^2$$

mit Chlorcalciumlösung aus der etwa 200 ccm betragenden Flüssigkeit aus. Das ausgeschiedene Calciumoxalat und Calciumsulfat ist nach dem Absetzen zu sammeln, auszuwaschen*) und durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke spritzt man es feucht vom Filter ab, wäscht letzteres mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure nach, löst das Calciumoxalat bei etwa 90° C. in verdünnter Schwefelsäure auf und titrirt diese heisse Lösung

*) Der Niederschlag kann auch auf einem Asbestfilter gesammelt werden; letzteres kann dann nach dem Auswaschen direct mit dem Niederschlage in die verdünnte Schwefelsäure gebracht werden. Das Auswaschen ist so lange fortzusetzen, bis sich das Filtrat gegen Kaliumpermanganat indifferent erweist.

mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalte (s. I. anorgan. Theil, S. 624). 316 g $K^2Mn^2O^8$, welche zu letzterer Titration verbraucht wurden, entsprechen 630 g $[C^2H^2O^4 + 2H^2O]$ oder 460 g $C^3H^5(OH)^3$.

Das Verhältniss zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gewthln. Weingeist zu 7 Gewthln. Glycerin und 100 Gewthln. Weingeist zu 14 Gewthln. Glycerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glycerinverhältniss zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist, bezw. Glycerin zu schliessen.

Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Vol.-Proc.) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurtheilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen.

Bei Beurtheilung von Süssweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maassgebend.

7. Säuregehalt (Gesammtsäure). Die saure Reaction des Weines wird im Wesentlichen bedingt durch den Gehalt an saurem Kaliumtartrat — Weinstein. — Freie Weinsäure ist in dem normalen Weine entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge vorhanden. Dagegen enthält der Wein kleine Mengen von freier Bernsteinsäure — im Mittel 0,06 bis 0,08 Proc. —, freier Essigsäure — 0,02 bis 0,18 Proc., im Mittel 0,06 Proc. — und in schlechten Jahrgängen auch freie Aepfelsäure.

Der Säuregehalt des Weines wird gewöhnlich als Weinsäure ausgedrückt. Derselbe schwankt zwischen 0,2 und 0,8 Proc., und beträgt im Mittel 0,5 bis 0,6 Proc.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes im Weissweine bringt man 20 ccm desselben in eine Porcellanschale, fügt einige Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und lässt alsdann unter Umrühren so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufliessen, dass die Färbung der Flüssigkeit aus Blassgelblich in Rosa eben übergeht.

Behufs Bestimmung des Säuregehaltes im Rothweine lässt man zu 20 ccm desselben unter Umrühren direct so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufliessen, dass durch empfindliches blaues Lackmuspapier beim Daraufbringen eines kleinen Tropfens keine saure Reaction mehr angezeigt wird. Die vollständige Neutralisation macht sich meist auch durch ein vollständiges Verschwinden der Rothfärbung des Weines und einen scharfen Uebergang derselben in ein schmutziges Grün bemerkbar. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entspricht 0,0075 g Weinsäure.

8. Essigsäure (flüchtige Säuren). Zur Bestimmung der flüchtigen Säure (Essigsäure) im Wein erhitzt man 50 ccm in einem Kolben bis zum Kochen und leitet dann Wasserdämpfe, die in einem zweiten Kolben entwickelt werden, so lange hindurch, bis 200 ccm überdestillirt sind. Das Destillat ist alsdann mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, zu titriren. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,006 g Essigsäure.

Die nicht flüchtige Säure ergiebt sich aus der Differenz zwischen Gesammtsäure und flüchtiger Säure.

Ein Weisswein, welcher 0,08 Proc., sowie ein Rothwein, welcher 0,12 Proc. Essigsäure enthält, ist „als zum Stich geneigt" zu bezeichnen. Als verdorben (stichig) ist ein Weisswein mit einem Gehalt von 0,12 Proc., ein Rothwein mit einem Gehalt von 0,16 Proc. Essigsäure zu betrachten. Die italienischen Weine enthalten häufig eine relativ beträchtliche Menge von Essigsäure, ohne in Folge dessen den Eindruck des Verdorbenseins zu machen.

9. Weinsäure. Die Menge der freien Weinsäure beträgt in den Naturweinen höchstens $^1/_6$ der nicht flüchtigen Säure.

Behufs qualitativen Nachweises freier Weinsäure im Weine schüttelt man nach A. Claus den bis zur Consistenz eines beweglichen Syrups eingedampften Wein (50 bis 100 ccm) wiederholt mit Aether aus, verdunstet die Aetherauszüge, löst den bei Gegenwart von Weinsäure verbleibenden krystallinischen Rückstand in Alkohol und fügt eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat zu. In Folge der Gegenwart freier Weinsäure entsteht alsdann in Naturweinen nur ein sehr geringer krystallinischer Niederschlag von Weinstein.

Der qualitative Nachweis der Weinsäure kann auch in der Weise geführt werden, dass man 20 bis 30 ccm Wein mit gefälltem, pulverigem Weinstein durch Schütteln sättigt, die Mischung dann nach einer Stunde filtrirt und das klare Filtrat schliesslich mit zwei bis drei Tropfen Kaliumacetatlösung (von 20 Proc.) versetzt. Bei Naturweinen entsteht nach zwölfstündigem Stehen nur ein sehr geringer Niederschlag von Weinstein. Bei dieser Probe ist stets dieselbe Temperatur innezuhalten.

10. Weinstein. 50 ccm Wein werden bis zum dünnen Syrup eingedampft, letzterer, unter Nachspülen mit etwas Alkohol, in einen Kolben gebracht und allmälig unter starkem Umschütteln mit so viel Alkohol von 96 Vol.-Proc. versetzt (100 ccm), bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach vierstündigem Stehen an einem kalten Orte filtrirt man und wäscht Niederschlag und Filter so lange mit Alkohol aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Hierauf bringt man das Filter nebst Niederschlag in den Kolben zurück, löst ihn in etwa 30 ccm heissen Wassers auf und titrirt die erzielte, erkaltete Lösung mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (1 ccm = 0,0188 g $C^4H^5KO^6$).

Das alkoholische Filtrat von obiger Bestimmung kann event. zur quantitativen Bestimmung der Weinsäure dienen. Zu diesem Zwecke verdampft man den Alkohol, fügt 0,5 ccm schwach saurer Kaliumacetatlösung von 20 Proc. zu und verfährt dann wie bei obiger Weinsteinbestimmung. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entspricht in letzterem Falle 0,015 g $C^4H^6O^6$.

11. Die Asche und die Mineralbestandtheile. Die Bestimmung des Aschengehaltes ist ebenso wie die Ermittelung des Gehaltes an Phosphorsäure und Schwefelsäure für die Beurtheilung des Weines von grosser Wichtigkeit.

Der Aschengehalt des Weines schwankt zwischen 0,15 und 0,3 Proc., im Mittel beträgt derselbe 0,2 Proc. Kunstweine enthalten weniger, gegypste Weine mehr Asche. Im Allgemeinen beträgt der Aschengehalt natürlicher Weine $^1/_{10}$ vom Extractgehalte. Weine, welche weniger als 0,14 Proc. Asche enthalten, sind zu beanstanden.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes verdampfe man 50 oder 100 ccm Wein in einer flachen Platinschale und äschere alsdann den Rückstand bei möglichst niederer Temperatur (dunkler Rothgluth) und bei Zutritt der Luft ein. Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis die Asche weiss geworden ist. Das Weissbrennen der Asche kann zuletzt dadurch beschleunigt werden, dass man etwas Ammoniumnitrat einträgt und dann vorsichtig erhitzt. Zur Aschenbestimmung kann auch das nach 3. erhaltene Weinextract Verwendung finden. Scheidet sich bei der Aschenbestimmung eine beträchtliche Menge einer schwer verbrennlichen Kohle ab (z. B. bei zuckerreichen Weinen), so ist letztere mit Wasser auszulaugen und zunächst für sich zu verbrennen. Hierauf ist der wässerige Auszug der Kohle in der nämlichen Schale zu verdampfen und der Gesammtrückstand alsdann noch schwach zu glühen.

Der Phosphorsäuregehalt des Weines: P^2O^5 — aus der salpetersauren Lösung der Asche von 100 ccm Wein mittelst Ammoniummolybdat zu bestimmen,

siehe I. anorgan. Theil, S. 339 — schwankt zwischen 0,021 und 0,045 Proc., er beträgt im Mittel 0,030 Proc.

Der Schwefelsäuregehalt des reinen Weines: SO^3 — aus 100 ccm des mit Salzsäure angesäuerten Weines zu bestimmen, siehe I. anorgan. Theil, S. 144 — schwankt zwischen 0,02 und 0,05. Gegypste und alaunhaltige Weine enthalten in Folge eines Gehaltes an Kaliumsulfat beträchtlich mehr Schwefelsäure. Weine, welche mehr als 0,092 Proc. SO^3 = 0,2 Proc. K^2SO^4 enthalten, sind als gegypst zu betrachten.

Der Chlorgehalt des Weines wird in der Weise ermittelt, dass man 100 ccm mit etwas reinem Natriumcarbonat eindampft, den Rückstand schwach glüht und alsdann mit Wasser extrahirt. In dieser Lösung ist das Chlor, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, gewichtsanalytisch (siehe I. anorgan. Theil, S. 143) oder maassanalytisch nach Volhard (siehe I. anorgan. Theil, S. 1003) zu bestimmen. Weine, die mehr als 0,05 Proc. Chlornatrium enthalten, sind zu beanstanden.

Ueber die Prüfung des Weines auf Alaun und auf Blei siehe I. anorgan. Theil, S. 863 und 676, über den Nachweis von Zuckercouleur, Salicylsäure, Saccharin, Fuchsin und anderen fremden Farbstoffen, sowie über die Bestimmung des Gerbstoffs und Farbstoffs im Rothweine, siehe dort.

12. Schweflige Säure. 100 ccm Wein werden im Kohlensäurestrome nach Zusatz von etwas Phosphorsäure destillirt. Zur Aufnahme des Destillates werden 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung vorgelegt. Nachdem das erste Drittel abdestillirt ist, wird das Destillat, welches noch Ueberschuss an freiem Jod enthalten muss, mit Salzsäure angesäuert, erwärmt, mit Baryumchlorid versetzt und aus der Menge des gebildeten Baryumsulfats der Gehalt an SO^2 berechnet.

Die Bestimmung der Gesammt-schwefligen Säure (G) kann nach Ripper auch in folgender Weise ausgeführt werden: 50 ccm Wein werden mit einer Pipette zu 25 ccm Normal-Kalilauge, die sich in einem Erlenmeyer'schen Kolben befinden, gesetzt, die Mischung 10 bis 15 Minuten lang stehen gelassen, dann mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) übersättigt und nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung ziemlich rasch titrirt, bis nach vier- bis fünfmaligem Umschwenken die Blaufärbung der gebildeten Jodstärke noch kurze Zeit bestehen bleibt. 1 ccm $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung entspricht dann 0,00064 g SO^2.

Zur Ermittelung der freien schwefligen Säure (F) bringt man 50 ccm Wein mit einer Pipette in einen Erlenmeyer'schen Kolben, in den man zuvor 10 Minuten lang Kohlensäureanhydrid eingeleitet hat, fügt 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) zu und titrirt mit $^1/_{50}$-Normal-Jodlösung in obiger Weise.

Die an Aldehyd gebundene schweflige Säure — aldehydschweflige Säure — ergiebt sich dann als $G - F$.

Weine, die im Liter mehr als 0,08 g SO^2 enthalten, sind als stark geschwefelte zu bezeichnen.

13. Verschnitt von Traubenwein mit Obstwein. Der chemische Nachweis des Verschnittes von Traubenwein mit Obstwein ist nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen nur ausnahmsweise mit Sicherheit zu führen. Namentlich sind alle auf einzelne Reactionen sich stützenden Methoden, Obstwein von Traubenwein zu unterscheiden, trüglich; auch kann nicht immer aus der Abwesenheit von Weinsteinsäure oder aus der Anwesenheit geringer Mengen derselben mit Gewissheit geschlossen werden, dass ein Wein kein Traubenwein sei.

14. Gummi (arabisches). Beim Vermischen von 4 ccm Wein mit 10 ccm Alkohol von 96 Vol.-Proc. scheiden sich bei normalem Wein nach kurzer Zeit Flocken aus, die sich bald absetzen und ziemlich lockere Beschaffenheit zeigen. Bei Anwesenheit von Gummi wird die Mischung milchig trübe und klärt sich erst nach vielen Stunden. Der allmälig entstehende Niederschlag haftet zum Theil an den Wandungen des Glases und bildet feste Klümpchen. Zur näheren Prüfung empfiehlt es sich, den Wein (100 ccm) zur Syrupdicke einzudampfen, den Rückstand mit Alkohol von 96 Vol.-Proc. wiederholt auszuziehen und das Ungelöste dann in der zehnfachen Menge Wasser zu lösen. Diese Lösung ist hierauf mit 1 ccm Salzsäure (von 1,10 specif. Gewicht) zu versetzen, 2 Stunden lang in einer fest verschlossenen Flasche im Wasserbade zu erhitzen und darin schliesslich, nach der Neutralisation mit Natronlauge, der Reductionswerth mittelst Fehling'scher Kupferlösung, unter Berechnung auf Traubenzucker (siehe dort), zu bestimmen. Bei normalen Weinen tritt unter diesen Bedingungen keine irgendwie erhebliche Reduction ein, wogegen bei Gegenwart von Gummi und auch von Dextrin starke Reduction stattfindet.

Mannit ist in einigen Fällen, besonders bei Verschnitt mit Feigenwein, beobachtet worden. Es treten alsdann nadelförmige Krystalle im Weinextract und im Weinglycerin auf, die eventuell als Mannit zu kennzeichnen sind.

Die Menge der durch die Analyse ermittelten Weinbestandtheile ist in der Weise anzugeben, dass gesagt wird: in 100 ccm Wein sind x g davon enthalten.

Bei der Darstellung von Kunstwein, sowie auch als Zusatz zu Most oder Wein werden erfahrungsmässig neben Wasser zuweilen folgende Substanzen verwendet: Weingeist (direct oder in Form gespriteter Weine), Rohrzucker, Stärkezucker und zuckerreiche Stoffe (Honig), Glycerin, Weinstein, Weinsteinsäure, andere Pflanzensäuren und solche enthaltende Stoffe, Salicylsäure, Mineralstoffe, arabisches Gummi, Gerbsäure und gerbstoffhaltige Materialien (z. B. Kino, Catechu), fremde Farbstoffe, Aetherarten und Aromata.

Die Bestimmung, beziehungsweise der Nachweis der meisten dieser Substanzen ist oben bereits angegeben worden, mit Ausnahme der Aromata und Aetherarten, für welche Methoden vorläufig noch nicht empfohlen werden können. Das Gleiche gilt für die Trennung und Bestimmung der Citronensäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure.

B. Süd- und Süssweine*).

Die sogenannten Süssweine (Malaga, Portwein, Tokayer etc.), welche bei einem hohen Zuckergehalte gleichzeitig einen hohen Alkoholgehalt besitzen, gehören zu den Kunstweinen. Dieselben werden nicht durch einfache Gährung der naturellen Traubensäfte, sondern durch Concentration derselben, sowie durch Zusätze von Zucker, Alkohol etc., vor oder nach der Gährung des concentrirten Traubensaftes gewonnen. Es finden sich daher in diesen Weinen alle Weinbestandtheile in gesteigerter Menge vor, mit Ausnahme der weinsauren Salze, deren Löslichkeit durch den hohen Alkoholgehalt vermindert wird.

Spanische Weine. Die alkoholreichen spanischen Weine, wie Sherry, Malaga, Alicante etc. sind sämmtlich Kunstproducte. Die in Portugal producirten Liqueurweine, Madeira etc., werden auch in Spanien imitirt. Diese Weine werden lange lagern gelassen, wobei sie erst ihre Vorzüge entwickeln.

*) Nach E. List, Vortrag auf der fünften Versammlung bayerischer Chemiker.

Der Xeres (Sherry), welcher in der Provinz Cadix erzeugt wird, ist meist ein starker, wenig süsser Wein von bernsteingelber Farbe und charakteristischem Aroma. Je nach der Grösse des Alkoholzusatzes oder des Zusatzes von Most, der durch Stehenlassen an der Sonne eingeengt ist, entstehen verschiedene Qualitäten: Sherry pale, Sherry sec, Sherry doré und Sherry brun.

Der verschiedene Charakter der Malagaweine rührt von dem Zusatze besonders präparirter Flüssigkeiten, des *Vino maestro* und des *Vino tierno*, her. Letzterer wird aus Trockenbeeren der Piedrotraube durch Zerdrücken, Verarbeiten der teigartigen Masse mit $^1/_3$ Wasser und darauf folgendes Auspressen hergestellt. Der *Vino maestro* wird durch Zusatz von 15 Proc. Alkohol zu dem kaum in Gährung gekommenen Most gewonnen. Der dunkelbraune Malaga wird durch Zusatz von *Arope* und *Color* zu dem ursprünglichen, trockenen oder süssen Malaga erzeugt. Die *Arope* wird durch Eindampfen von Malagamost über freiem Feuer auf $^1/_3$, die *Color* durch Einkochen auf $^2/_5$ des ursprünglichen Volums und darauf folgende Verdünnung mit Most hergestellt. Zu uns kommen meist die dunklen, mit *Color* versetzten Malagaweine.

Die Provinz Alicante producirt Weine von verschiedener Qualität, von 12 bis 20 Proc. Alkoholgehalt. Der berühmteste davon ist der Fondillon, der im Handel als Alicante, in Deutschland auch als Malaga verkauft wird. Derselbe behält längere Zeit eine dunkelrothe Farbe, nach und nach setzt sich der Farbstoff ab, so dass der Wein purpurroth erscheint.

Portwein wird besonders zu beiden Seiten des Duero in Portugal producirt. Die zum Export bestimmten Weine werden stark mit Alkohol versetzt (alkoholisirt), sie sind daher die alkoholreichsten Weine des Handels.

Madeira wird auf den canarischen Inseln in zwei Hauptsorten: dem Malvasia und einem Rothwein, Tinto, erzeugt. Die Exportweine erhalten einen wiederholten Alkoholzusatz; ihren Werth und ihr Aroma gewinnen dieselben erst durch das Lagern. Der Madeirawein wird häufig in Spanien und an anderen Orten imitirt.

Griechische Weine kommen hauptsächlich in zwei Sorten, als Trockenweine und als Süssweine, im Handel vor. Die Trockenweine werden durch eine sehr rasch verlaufende Gährung in halb unterirdischen Kellern gewonnen; sie zeichnen sich durch relativ hohen Alkoholgehalt, geringen Glyceringehalt und grossen Gehalt an flüchtigen Säuren aus. Die süssen griechischen Weine werden dadurch hergestellt, dass man dem vergohrenen Weine eingekochten Traubensaft zusetzt. Die herben griechischen Weine werden, ähnlich wie die italienischen, durch Vergähren der ganzen Traube mit den Kämmen gewonnen.

Als Tokayer, bezüglich als Tokayer Ausbruch, darf streng genommen nur solcher Süsswein bezeichnet werden, welcher lediglich aus Trauben des Hegyaljagebirges in der Umgegend der Stadt Tokay gewonnen wird. Meist werden jedoch mit diesem Namen alle concentrirten süssen Ungarweine belegt, welche mit Hülfe von Trockenbeeren nach dem in Hegyalja üblichen Verfahren hergestellt sind. Der echte Tokayer und die echten ungarischen Süssweine sind Gährungsproducte, in denen der Alkohol ausschliesslich durch die Gährung concentrirter Moste entsteht. Zu ihrer Herstellung werden die Trockenbeeren von den gewöhnlichen Weinbeeren gesondert, die letzteren gekeltert und der Most alsdann, je nach der gewünschten Concentration, mit den Trockenbeeren in grösserer oder geringerer Menge versetzt. Auf diese Weise lässt sich ein Wein mit sehr hohem Extractgehalte, jedoch nur von einem Alkoholgehalte von höchstens 15 Vol.-Proc. gewinnen.

Als Medicinalwein kann nur ein echter, unverfälschter Naturwein, als Medicinal-Tokayer nur ein solcher süsser Ungarwein anerkannt werden, welcher lediglich aus Weinbeeren, mit Hülfe von Trockenbeeren, nach obigem Verfahren, also ohne Zucker- und Alkoholzusatz hergestellt ist.

Die als Medicinalweine vollständig zu verwerfenden imitirten Süssweine, Façonsüssweine, Façon-Ungarweine werden meist durch Behandeln von Rosinen des Handels mit gewöhnlichem Wein und darauf folgenden Zusatz von Alkohol, häufig auch noch von Rohr- oder Invertzucker, dargestellt.

Die echten Schaumweine (Champagner) werden in der Champagne aus besonderen Traubensorten, wie weissem und blauem Burgunder und Ruländer, Gutedel, Sylvaner etc. nach besonderen Gährungsverfahren dargestellt, indem man den vergohrenen Most, nach Zusatz von Zucker oder sogenannten Liqueuren, nochmals in der geschlossenen Flasche gähren lässt. Die künstlichen Schaumweine werden in Deutschland und in anderen Ländern aus gewöhnlichen Weinsorten, entweder nach dem in der Champagne üblichen Verfahren oder durch Versetzen dieser Weine mit Liqueuren und Imprägniren dieser Mischung mit Kohlensäure bereitet.

Die Schaumweine enthalten circa 10 Gew.-Proc. Alkohol, 14 bis 20 Proc. Extract, 12 bis 18 Proc. Zucker, 0,6 bis 0,7 Proc. Säure, 0,8 bis 0,9 Proc. Glycerin, 0,13 bis 0,16 Proc. Asche und 0,6 bis 1,2 Proc. Kohlensäure.

Prüfung. Alle trocknen südlichen Weine sind durch hohen Alkoholgehalt (meist durch Alkoholisirung), relativ geringe Mengen Phosphorsäure, Glycerin und Gesammtsäure, sowie durch hohen Gehalt an flüchtigen Säuren ausgezeichnet.

Die Süss- und Ausbruchweine enthalten die Bestandtheile der Traube in reichlicherer Menge als die gewöhnlichen Weine. Der Ersatz einzelner dieser Traubenbestandtheile durch andere Stoffe, z. B. Zusatz von Rohrzucker oder Invertzucker, muss als Fälschung betrachtet werden.

Bei allen südlichen Süssweinen ist bei der Prüfung, unter den üblichen, im Vorstehenden erörterten Bestimmungen besonderer Werth auf die Bestimmung der Phosphorsäure (aus der Asche), des Extractes (nach dem Verjagen des Alkohols mit Hülfe der Schultze'schen Tabellen, siehe Bier), des Zuckers vor und nach der Inversion (vergl. S. 215), sowie auf die Polarisation vor und nach der Inversion zu legen. Die beiden letzten Bestimmungen bezwecken besonders den Nachweis des Rohrzuckers. Um stark gefärbte Weine, z. B. Malaga, für diese Zwecke zu entfärben, versetze man 50 ccm des zuvor genau neutralisirten, durch Eindampfen von Alkohol befreiten und alsdann auf 90 ccm wieder verdünnten Weines mit 10 ccm Bleiessig, filtrire nach dem Absetzen durch ein trocknes Filter, entferne den Bleiüberschuss aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und verjage letzteren durch Einleiten von Kohlensäure. 2 Thle. dieser entfärbten Flüssigkeit entsprechen nach dem Filtriren durch ein trocknes Filter dann 1 Thle. des ursprünglichen Weines.

Der Gehalt an Phosphorsäure (P^2O^5) betrage in den ungarischen Süssweinen nicht weniger als 0,05 Proc., die Menge des Extracts nach Abzug des gefundenen Zuckers nicht weniger als 4,5 Proc. (siehe auch unten). Zur Bestimmung des Zuckers verwende man einen Theil des zur Polarisation vorbereiteten Weines (bei stark gefärbten Weinen), oder man verfahre, wie S. 215 angegeben (bei wenig gefärbten Weinen). In beiden Fällen werde der vorbereitete Wein soweit mit Wasser auf ein genau abzulesendes Volum verdünnt,

Mittlere Zusammensetzung einiger Weinsorten:

Weinsorte	Specif. Gew.	Alkohol Gew.-Proc.	Extract	Zucker	Säure (Weins.)	Asche
Mosel- und Saarweine[1]	0,9964	7,99	2,24	0,201	0,79	0,224
Rheingau-Weissweine[2]	1,0000	8,00	2,50	0,195	0,70	0,255
Rheingau-Rothweine[3]	0,9966	10,08	2,63	0,392	0,62	0,289
Ahrrothweine[4]	0,9941	8,00	2,58	0,160	0,48	0,230
Rheinhessische Rothweine[5]	0,9961	7,70	3,01	—	0,58	0,218
Rheinhessische Weissweine[6]	—	9,91	2,52	—	0,55	0,250
Bergstrasse-Weine[7]	0,9927	7,80	1,89	0,24	0,71	0,185
Pfälzer Weine[8]	0,9956	8,10	2,43	0,24	0,67	0,240
Frankenweine[9]	0,9962	7,75	2,31	0,157	0,74	0,217
Badische Weissweine	—	6,70	2,07	0,142	0,71	0,210
Badische Rothweine	—	7,67	2,53	0,186	0,67	0,280
Württembergische Weissweine	0,9995	6,80	1,97	—	0,65	0,220
Württembergische Rothweine	1,0000	6,61	2,03	—	0,63	0,240
Elsässer Weissweine	—	7,00	2,01	—	0,69	0,210
Elsässer Rothweine	—	7,80	2,50	—	0,69	0,230
Lothringer Weissweine	—	7,35	1,98	—	0,76	0,180
Lothringer Rothweine	—	7,00	2,13	—	0,59	0,240
Schweizer Rothweine	0,9963	8,00	2,31	0,170	0,79	0,220
Tyroler Rothweine	0,9940	9,08	2,34	—	0,62	0,222
Tyroler Weissweine	0,9927	8,84	1,87	—	0,59	0,175
Niederösterreich. Weissweine	0,9949	7,93	2,13	—	0,67	0,189
Niederösterreich. Rothweine	0,9958	8,49	2,54	—	0,62	0,241
Tokayer (herb)	0,9943	12,0	3,26	0,63	0,68	0,250
Tokayer (Ausbruch)	1,0870	10,3	23,60	19,00	0,56	0,350
Ruster (Ausbruch)	1,0800	9,55	26,05	21,27	0,45	0,360
Menescher (Ausbruch)	1,0833	9,10	23,42	18,85	0,50	0,340
Französische Weissweine	0,9963	8,30	3,03	—	0,66	0,300
Französische Rothweine	0,9982	7,80	2,56	0,30	0,57	0,248
Marsala	1,0022	15,85	5,27	3,53	0,49	0,380
Malaga	1,0694	11,93	21,73	17,11	0,55	0,410
Sherry	0,9932	17,45	3,98	2,12	0,45	0,380
Portwein	1,0081	16,69	8,05	5,82	0,40	0,230
Madeira	1,0003	15,40	5,52	3,23	0,43	0,350
Alicante	1,0023	12,78	9,69	6,55	0,59	0,740
Italienische Rothweine	0,9968	9,40	2,74	—	0,61	0,265
Griechische Weissweine	0,9920	13,0	3,20	—	0,65	0,250
" Rothweine	0,9960	12,0	4,00	—	0,70	0,350
" Süssweine	1,048	12,5	18,50	14,30	0,60	0,350

[1]) **Moselweine**: Pisporter, Brauneberger, Zeltinger; **Saarweine**: Scharzhofberg, Wildinger. [2]) **Rheingau-Weissweine**: Hattenheimer, Markobrunner, Steinberger, Rüdesheimer, Geisenheimer, Rauenthaler, Hochheimer, Scharlachsberger, Niersteiner, Johannisberger. [3]) **Rheingau-Rothweine**: Oberingelheimer, Assmannshäuser, Schwabenheimer, Guntesheimer, Gaualgesheimer, Wiesbader. [4]) **Ahrweine**: Walportsheimer, Clevner Rebe, Ahrweiler, Ahrbleicher, Marienthaler. [5]) **Rheinhessische Rothweine**: Gundesheimer, Bodenheimer. [6]) **Rheinhessische Weissweine**: Liebfrauenmilch. [7]) **Bergstrasse-Weine**: Postmeister Werle, Rottberger, Heckler, Riesling-Hemsberger. [8]) **Pfälzer Weine**: Wachenheimer, Forster, Deidesheimer, Grimmeldinger, Ruppertsberger, Dürkheimer, Musbacher, Neustädter, Oppenheimer, Ungsteiner, Forster Tramin, Edenkobener. [9]) **Frankenweine**: Riesling-Leiste, Gemischt Stein, Clevner, Riesling, Riesling-Stein, Kalmut, Leisten, Würzburger etc.

dass eine Lösung von etwa 1 Proc. Extractgehalt resultirt. Von letzterer Flüssigkeit wird hierauf die Zuckerbestimmung auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt (siehe Traubenzucker) und der Zucker, unter Berücksichtigung der stattgehabten Verdünnung des ursprünglichen Weins, als Traubenzucker berechnet, obschon der in den Süssweinen enthaltene Zucker aus einem Gemisch von Dextrose und Lävulose, in welchem letztere überwiegt (daher starke Linksdrehung), besteht. Auch nach der Inversion berechnet man den Zucker als Traubenzucker und ermittelt den eventuellen Gehalt an Rohrzucker aus der Differenz der vor und nach der Inversion gefundenen Werthe ($2C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11}$). Durch letztere Bestimmungen wird in manchen Fällen der Zusatz von Rohrzucker kaum zu constatiren sein, da derselbe durch das Invertin der Hefe allmälig in Invertzucker übergeht.

Die *Pharm. germ.*, *Ed. III* (Nachtrag), lässt als „Wein" das durch Gährung aus dem Safte der Weintraube gewonnene, nicht verfälschte Getränk, deutschen oder ausländischen Ursprungs, verwenden. Die Untersuchung des Weines erfolgt gemäss der Bestimmungen des Gesetzes vom 20. IV. 1894 und den Vereinbarungen vom Jahre 1884 (siehe oben), jedoch unbeschadet folgender besonderer Vorschriften:

Der Gehalt eines Weines an Schwefelsäure darf nicht mehr betragen, als 2 g Kaliumsulfat: K^2SO^4, im Liter entspricht.

Die Südweine ausländischen Ursprungs: Xeres, Sherry, Marsala, Portwein etc., sollen nicht weniger als 14 und nicht mehr als 20 Vol.-Proc. Alkohol enthalten. Die als Menescher, Ruster, Tokayer in den Verkehr kommenden Süssweine (Ausbruchweine) Ungarns sollen nach Abzug des Zuckers mindestens 4,5 Proc. Extractrest, ferner mindestens 0,05 Proc. Phosphorsäure: P^2O^5, und 0,35 Proc. Asche enthalten. Die übrigen Süssweine ausländischen Ursprungs sollen mindestens 3 Proc. Extractrest (siehe oben), 0,03 Proc. Phosphorsäure: P^2O^5, und 0,25 Proc. Asche enthalten.

Vorstehende Zusammenstellung, welche meist den Analysenverzeichnissen des vortrefflichen Werkes von J. König: „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel" entnommen ist, mag die mittlere Zusammensetzung der gebräuchlichsten Weinsorten illustriren.

Aehnlich, wie man den Wein aus dem Safte der Trauben herstellt, bereitet man auch durch Gährung ein weinartiges Getränk — Obstwein — aus dem Safte der Aepfel, der Birnen, der Johannisbeeren, der Stachelbeeren etc. Diese Obstweine, welche 5 bis 12 Gew.-Proc. Alkohol, 4 bis 5 Proc. Extract und 2 bis 5 Proc. Zucker enthalten, sind reich an Aepfelsäure und Essigsäure, (bisweilen auch an Kohlensäure), arm dagegen an weinsauren Salzen.

Bier.

Als Bier bezeichnet man ein alkoholhaltiges, noch in einem gewissen Stadium der Nachgährung befindliches Getränk, welches durch weinige Gährung aus Gerstenmalz, Hopfen und Wasser bereitet wird.

Die Hauptoperationen bei der Darstellung des Bieres sind folgende: 1. Das Malzen, d. h. die Bildung der fermentartigen Diastase durch das Keimen der Gerste und das Unterbrechen des Keimungsprocesses durch Darren — Malz. 2. Das Maischen, d. h. die Ueberführung des Stärkemehls durch die gebildete Diastase in gährungsfähigen Zucker (Maltose) und in Dextrin (siehe S. 186). Zu diesem Behufe wird das zerkleinerte Malz mit Wasser von 60 bis

	Specifisches Gewicht	Wasser Proc.	Kohlensäure-anhydrid Proc.	Alkohol Gew.-Proc.	Extract Proc.	Eiweissstoffe Proc.	Zucker (Maltose) Proc.	Dextrin und Gummi Proc.	Milchsäure Proc.	Glycerin Proc.	Asche Proc.	Phosphor-säure Proc.
Winterbier (Schankbier)	1,0149	91,05	0,228	3,36	5,34	0,740	0,95	2,924	0,156	0,202	0,200	0,066
Sommerbier (Lagerbier)	1,0165	90,27	0,218	3,93	5,79	0,710	0,88	3,73	0,151	0,218	0,223	0,075
Exportbier	1,0185	88,72	0,245	4,30	7,05	0,740	1,20	3,47	0,166	0,380	0,247	0,082
Porter	1,0191	88,49	0,215	4,70	6,59	0,69	2,62	3,08	0,281	—	0,363	0,093
Ale	1,0141	89,48	0,206	4,75	5,65	0,63	1,07	1,81	0,278	—	0,31	0,086
Weissbier	1,0137	91,63	0,297	2,73	5,34	0,58	1,62	2,42	0,392	—	0,149	0,034

Die Bestimmungsmethoden, deren man sich bedient, um die Einzelbestandtheile des Bieres quantitativ zu ermitteln, gleichen im Allgemeinen denen, welche man zur Bestimmung der Weinbestandtheile benutzt (s. dort).

Die gute Beschaffenheit des Bieres ergiebt sich zum Theil durch die physikalischen Eigenschaften desselben, zum Theil durch das Verhältniss, in welchem seine Einzelbestandtheile zu einander stehen.

Normales Bier ist ein vollständig klares, durchsichtiges Liquidum von goldgelber bis dunkelbrauner Farbe. Dasselbe besitzt einen erfrischenden, würzigen, durchaus nicht säuerlichen Geschmack und ist frei von jedwedem sauern, hefeartigen oder irgendwie unangenehmen Geruch. Ein fremdartiger Geruch, ein nachhaltig bitterer, kratzender, unangenehmer Geschmack, ebenso eine unnatürliche Süssigkeit machen dasselbe verdächtig. Hefetrübe Biere sind zu verwerfen.

In Folge seines natürlichen Gehaltes an Kohlensäure liefert ein gutes Bier einen dichten, kleinblasigen, längere Zeit stehen bleibenden Schaum, wenn dasselbe in das Glas gegossen wird.

65° C. angerührt und bei dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Verzuckerung der Stärke beendet ist. 3. Das Kochen der so erhaltenen Flüssigkeit — Würze — mit Hopfen, nach vorhergegangener Trennung der Treber. Der Hopfen verleiht dem Biere die eigenthümliche Bitterkeit, sowie das Aroma, und macht es gleichzeitig haltbarer. 4. Die Gährung der Bierwürze. Die gekochte und von dem Hopfen getrennte Würze wird zu diesem Zwecke nach möglichst rascher Abkühlung auf den Kühlschiffen in die Gährbottiche gebracht und mit Hefe versetzt. Je nach der Temperatur und der Art der Hefe findet schnellere (Obergährung, bei 15 bis 20° C.) oder langsamere Gährung (Untergährung, bei 4 bis 8° C.) der Würze statt, und entsteht ein Bier von geringerer (obergähriges Bier) oder grösserer Haltbarkeit (untergähriges oder Lagerbier). Nach Beendigung der Hauptgährung wird das Bier geklärt und alsdann auf Fässer gefüllt, worin sich noch eine Nachgährung vollzieht, welche das Bier mit Kohlensäure sättigt und ihm die Eigenschaft des Schäumens verleiht.

Die Farbe des Bieres ist abhängig von der Beschaffenheit des angewendeten Malzes. Je nachdem dasselbe beim Trocknen (Darren) mehr oder weniger stark erhitzt wird, nimmt das daraus dargestellte Bier eine dunklere oder hellere Farbe an. Ein Zusatz von Zuckercouleur, sogenannter Biercouleur, ist zu beanstanden.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Wasser, Aethylalkohol, Maltose, Dextrin, Eiweisskörper, Extractivstoffe, Bitterstoffe, harzige und fette Stoffe aus dem Hopfen, Glycerin, Kohlensäure, geringe Mengen Bernsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure und Salze (besonders phosphorsaure Alkalien).

Die Zusammensetzung der verschiedenen Biere ist nach J. König: „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel", im Mittel folgende (siehe Tabelle, S. 227):

Ausser durch die (siehe S. 227) äusseren Kennzeichen documentirt sich ein gutes Bier durch seine normale Zusammensetzung, d. h. durch das richtige Verhältniss der Einzelbestandtheile (vergl. vorstehende Zusammenstellung), von denen man daher besonders den Alkohol, das Extract, das Glycerin, die Säure, die Eiweisskörper, die Asche und die Phosphorsäure zur weiteren Beurtheilung quantitativ zu bestimmen pflegt.

Alkohol. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes im Biere geschieht durch Destillation von 100 ccm desselben (vergl. 199 und 214). Ist zur Herstellung des Bieres an Stelle von Malz sogenanntes Malzsurrogat: Stärkezucker, Stärkesyrup, Kartoffelstärke angewendet, so zeigt das Destillat bisweilen einen eigenartigen Fuselgeruch, bedingt durch Amylalkohol, welchen diese Surrogate bei der Vergährung in beträchtlicherer Menge liefern, als das Malz. Das bei der Destillation des Bieres eintretende Schäumen kann durch Zusatz einer kleinen Menge Tannin beseitigt werden.

Extract. Die Bestimmung des Extractgehaltes im Biere geschieht direct durch Eindampfen von 10 bis 25 ccm desselben und $2^1/_2$ bis 3stündiges Trocknen des Rückstandes bei 100° C. (vergl. S. 215). Indirect kann der Extractgehalt aus dem specifischen Gewichte des von Alkohol befreiten Bieres ermittelt werden. Zu diesem Zwecke dampfe man 100 ccm Bier circa auf die Hälfte ein, verdünne den Rückstand nach dem Erkalten wieder auf das ursprüngliche Volum und bestimme hierin genau das specifische Gewicht bei 15° C.

Berechnung der Extractprocente aus dem specifischen Gewichte des von Alkohol befreiten Bieres, nach Schultze (15° C.).

100 g Bier enthalten Gramm Extract:

Specif. Gewicht	Procent Extract	Specif. Gewicht	Procent Extract	Specif. Gewicht	Procent Extract	Specif. Gewicht	Procent Extract
1,0051	1,339	1,0251	6,480	1,0451	11,45	1,0651	16,25
1,0061	1,600	1,0261	6,732	1,0461	11,69	1,0661	16,49
1,0071	1,862	1,0271	6,985	1,0471	11,94	1,0671	16,72
1,0081	2,122	1,0281	7,236	1,0481	12,18	1,0681	16,96
1,0091	2,382	1,0291	7,487	1,0491	12,42	1,0691	17,19
1,0101	2,641	1,0301	7,739	1,0501	12,66	1,0701	17,43
1,0111	2,901	1,0311	7,990	1,0511	12,91	1,0711	17,66
1,0121	3,160	1,0321	8,239	1,0521	13,15	1,0721	17,90
1,0131	3,417	1,0331	8,439	1,0531	13,39	1,0731	18,13
1,0141	3,675	1,0341	8,738	1,0541	13,63	1,0741	18,37
1,0151	3,933	1,0351	8,987	1,0551	13,87	1,0751	18,60
1,0161	4,189	1,0361	9,235	1,0561	14,11	1,0761	18,83
1,0171	4,450	1,0371	9,483	1,0571	14,35	1,0771	19,06
1,0181	4,701	1,0381	9,730	1,0581	14,59	1,0781	19,30
1,0191	4,965	1,0391	9,977	1,0591	14,83	1,0791	19,53
1,0201	5,211	1,0401	10,22	1,0601	15,07	1,0801	19,76
1,0211	5,465	1,0411	10,47	1,0611	15,30	1,0811	19,99
1,0221	5,720	1,0421	10,71	1,0621	15,54	1,0821	20,23
1,0231	5,974	1,0431	10,96	1,0631	15,78		
1,0241	6,227	1,0441	11,20	1,0641	16,02		

Die Zwischenwerthe sind durch Rechnung zu finden, indem die Differenz zweier benachbarter Extractgehalte durch 10 dividirt und dieser Quotient für die Zunahme von 0,0001 im specifischen Gewichte addirt wird. Z. B. 1,0151 = 3,933, 1,0161 = 4,189 Proc. Extract; Differenz 0,256 (4,189 — 3,933); 1,0152 = 3,9586 (3,933 + 0,0256), 1,0153 = 3,9842 (3,933 + 2 × 0,0256) etc. Die nach vorstehender Tabelle für 100 g Bier oder Süsswein gefundenen Werthe sind dann noch, entsprechend dem specifischen Gewichte des ursprünglichen Bieres oder Weines, auf 100 ccm derselben umzurechnen. Enthielt z. B. ein Süsswein vom specif. Gewichte 1,0811 nach obiger Tabelle 20 Proc. Extract, so würden 100 ccm desselben 21,62 g Extract enthalten:

$$100 : 108{,}11 = 20 : x; \qquad x = 21{,}62.$$

Sollte das specifische Gewicht einer Extractlösung bei 15° C. mehr als 1,0821 betragen, so verdünne man dieselbe mit dem gleichen Volum Wasser, bestimme dann von Neuem das specifische Gewicht und multiplicire den entsprechenden Extratgehalt mit 2.

In normalen Bieren beträgt der Extractgehalt wenigstens um die Hälfte mehr als der Gehalt an Gewichtsprocent Alkohol. Biere, welche mit Malzsurrogaten angefertigt sind, enthalten beträchtlich weniger Extract.

Glycerin. 50 ccm Bier werden in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Entweichen der Kohlensäure mit 3 g gelöschten Kalkes versetzt, zum dünnen Syrup eingedampft und letzterer nach Zusatz von 10 g grob gepulvertem Marmor, unter häufigem Umrühren, zur vollständigen Trockne gebracht. Der zerriebene Verdampfungsrückstand werde hierauf im Soxhlet'schen Extractionsapparate (vergl. Milch) mit Alkohol von 90 Proc. vier bis sechs Stunden lang extrahirt, das alkoholische Extract bis auf 15 ccm verdunstet und dann nach dem Erkalten mit 25 ccm wasserfreien Aethers versetzt. Nach dem Absetzen filtrire man die Lösung durch ein kleines Filter in ein gewogenes Wägegläschen und verfahre wie unter Wein (S. 217) angegeben ist (Clausnitzer). Genauere Resultate liefert auch hier die Partheil'sche Glycerinbestimmungsmethode (s. S. 217). Der Glyceringehalt schwankt in gehaltreichen Bieren zwischen 0,25 und 0,3 Proc.; er überschreitet $^1/_{25}$ des Extractgehaltes nicht. Nach E. Borgmann entsprechen in normalen Bieren im Maximum 5,497 Gewthle., im Minimum 4,140 Gewthle. Glycerin 100 Gewthln. Alkohol.

Säure. Die freien Säuren des normalen Bieres bestehen, ausser Kohlensäure, im Wesentlichen aus Milchsäure und sehr kleinen Mengen von Essigsäure und Bernsteinsäure. Man pflegt dieselbe in Gestalt von Milchsäure, $C^3H^6O^3$, auszudrücken. Nach Griessmeyer überschreitet der Säuregehalt des von Kohlensäure befreiten Bieres in den Schankbieren nicht $^1/_{50}$, in den Lagerbieren nicht $^1/_{25}$ vom Extractgehalte. Die Menge der Essigsäure schwankt im unverdorbenen Biere zwischen 0,003 und 0,007 Proc. (über ihre Bestimmung siehe unter Wein S. 221).

Zur Bestimmung des Säuregehaltes befreie man 50 ccm Bier durch Schütteln und mässiges Erwärmen von Kohlensäure und lasse alsdann soviel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge unter Umschwenken zufliessen, dass ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. In vielen Fällen lässt sich der Säuregehalt auch derartig bestimmen, dass man 50 ccm von Kohlensäure befreiten Bieres mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser verdünnt und diese Mischung nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïn- oder Rosolsäurelösung direct bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,009 g $C^3H^6O^3$.

Eiweisskörper. Die Menge der Eiweissstoffe schwankt im normalen Biere zwischen 0,5 und 0,8 Proc.; sie beträgt im Mittel 0,7 Proc. Die Bestimmung der Eiweissstoffe im Biere ist für die Bestimmung des Nährwerthes desselben und zur Entscheidung der Frage, ob zur Herstellung Malzsurrogate verwendet wurden oder nicht (letztere Biersorten enthalten beträchtlich weniger an Eiweissstoffen), von grosser Wichtigkeit.

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe im Biere dampft man 20 ccm davon in einem Rundkölbchen auf ein sehr kleines Volum ein und bestimmt in dem Verdampfungsrückstande den Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 13). Die so ermittelte Stickstoffmenge, multiplicirt mit 6,25, ergiebt alsdann die Menge der Eiweissstoffe.

Die Bestimmung der Asche und der Phosphorsäure im Biere entspricht der im Weine (siehe S. 220). Die Aschenmenge normaler Biere beträgt 0,25 bis 0,35 Proc. Etwa der dritte Theil der Gesammtasche besteht je aus Phosphorsäure (P^2O^5) und Kali (K^2O). Biere, welche mit Malzsurrogaten (siehe oben) bereitet wurden, enthalten beträchtlich weniger Phosphorsäure. Biere mit einem Zusatz von Natriumbicarbonat, Pottasche, Calciumsulfit, Marmor, Borax, Borsäure, Chlornatrium etc. besitzen höheren Aschengehalt.

Letztere, zur Conservirung, bezüglich zur Regenerirung des Bieres zugesetzten Stoffe können leicht auf qualitativem Wege in der Asche nachgewiesen werden, wobei es von Wichtigkeit ist, dass normale Bierasche beim Uebergiessen mit Salzsäure **kaum** eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zeigt.

Um einen Zusatz von Calciumsulfit oder einen Gehalt an schwefliger Säure im Biere direct nachzuweisen, verfahre man wie unter Wein (S. 221) angegeben ist.

Ueber die Bestimmung des **Zuckergehaltes** im Biere siehe unter Maltose, über den Nachweis der **Salicylsäure**, des **Saccharins** und der **fremden Bitterstoffe** daselbst.

Die Menge des **Dextrins** und **Gummis** im Biere pflegt man gewöhnlich aus der Differenz zu ermitteln, d. h. man bestimmt die übrigen Bestandtheile des Bierextractes in Procenten und betrachtet das an den Extractprocenten noch Fehlende als Dextrin + Gummi. Diese Bestimmungsmethode liefert jedoch nur sehr annähernde Resultate. Genauere Resultate liefert das folgende Verfahren:

50 ccm Bier werden mit 20 ccm Salzsäure von 25 Proc. und 130 ccm Wasser drei Stunden lang in einem Kolben im Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisirt, mit Wasser zu 250 ccm aufgefüllt und filtrirt. In 25 ccm dieser Flüssigkeit (= 15 ccm Bier) wird alsdann nach E. **Wein** oder **Allihn** (siehe Traubenzucker) die Menge des Traubenzuckers, welcher durch die Einwirkung der Salzsäure aus der Maltose und dem Dextrin + Gummi gebildet ist, bestimmt. Zieht man von diesem Gesammttraubenzucker die Traubenzuckermenge ab, welche der vorhandenen Maltose entspricht ($C^{12}H^{22}O^{11} = 2\,C^6H^{12}O^6$), so ergiebt die Differenz die Menge von Traubenzucker, die auf Dextrin + Gummi zu berechnen ist ($C^6H^{12}O^6 = C^6H^{10}O^5$).

Kohlensäure. Schon die physikalische Beschaffenheit des Bieres — das starke Schäumen, der erfrischende Geschmack etc. — giebt meist genügenden Aufschluss über den Kohlensäuregehalt desselben. Will man den Kohlensäuregehalt des Bieres quantitativ ermitteln, so lasse man 50 bis 100 ccm frisch gezapftes Bier **vorsichtig** in einen Kolben fliessen, verschliesse denselben mit einem doppelt durchbohrten Korke und leite durch die eine Oeffnung mittelst eines bis auf den Boden des Kolbens reichendes Glasrohres einen kohlensäurefreien, durch eine Waschflasche mit starker Natronlauge geleiteten Luftstrom durch das Bier. Das entweichende Gas leite man alsdann in ein mit 100 ccm titrirten Barytwassers gefülltes Horizontalrohr (vgl. I. anorg. Theil, S. 290 u. f.), befördere das Austreiben der Kohlensäure durch gelindes Erwärmen des Bieres im Wasserbade und zeitweiliges Umschwenken desselben, ermittle dann durch Titration mit Oxalsäurelösung das unverändert gebliebene Baryumhydroxyd und berechne schliesslich aus der Differenz die Menge des Kohlensäureanhydrids (vergl. I. anorgan. Theil, S. 290 u. f.).

Der **ursprüngliche Extractgehalt der Würze** ergiebt sich nach der Formel:

$$\frac{100\,(E + 2{,}0665 \times A)}{100 + 1{,}0655 \times A},$$

E = Extractgehalt des Bieres, A = Alkoholgehalt des Bieres in Gewichtsprocenten.

Der **Vergährungsgrad** (V) des Bieres wird nach der Formel ausgedrückt:

$$V = \frac{100\,(E - e)}{E},$$

E = Extract der Würze (siehe oben), e = Extractgehalt des Bieres. V betrage mindestens 48.

Die bei der Untersuchung des Bieres ermittelten Resultate sind in der Weise zu berechnen, dass dieselben ausdrücken, wie viel Gramm der Einzelbestandtheile in 100 ccm Bier enthalten sind.

Kumys.

Der Kumys (Milchwein, Kefir, Kaphir), welcher früher nur von den Tartaren und anderen nomadischen Völkerschaften Russlands und Asiens durch Gährung von Stutenmilch als Getränk bereitet wurde, findet gegenwärtig auch arzneiliche Anwendung. Zu letzterem Zwecke wird derselbe aus abgerahmter Kuhmilch, bisweilen unter Zusatz von Milchzucker oder Traubenzucker, durch ein- bis dreitägige Gährung in offenen oder geschlossenen Gefässen mittelst eines eigenthümlichen Fermentes, des Kefirfermentes, hergestellt. Letzteres bildet schmutzig gelbe Klümpchen, die beim Einweichen in Milch quellen und dann elastische, weissliche, blumenkohlartige Gebilde darstellen. Dieses Ferment besteht aus einem Gemenge von Hefezellen mit einer oder mehreren Bacillusarten (*Bacillus caucasicus Kern*).

Die Zusammensetzung des Kumys schwankt je nach der Dauer der Gährung und nach der Natur und Beschaffenheit der angewendeten Milch, sie ist im Mittel folgende:

	Wasser	Alkohol	Milchsäure	Zucker	Caseïn	Fett	Asche	Kohlensäureanhydrid
Aus Stutenmilch . .	90,45	1,91	0,91	1,77	2,24	1,46	0,42	0,86
Aus Kuhmilch . .	91,21	0,75	1,02	2,41	2,53	1,44	0,68	0,88

Die Processe der Gährung, der Fäulniss und der Verwesung organischer Stoffe.

Als Gährung bezeichnet man das Zerfallen organischer Verbindungen in einfachere unter der Einwirkung sogenannter Gährungserreger oder Fermente. Je nach der Natur der durch Fermente zerfallenden organischen Körper unterscheidet man zwischen einer Gährung im engeren Sinne und einer Gährung im weiteren Sinne.

Unter Gährung im engeren Sinne versteht man das Zerfallen von Zucker oder von zuckerartigen, organischen Verbindungen unter der Einwirkung von Fermenten, wogegen man als Gährung im weiteren Sinne das Zerfallen organischer Körper überhaupt unter der Einwirkung von Fermenten bezeichnet.

Zu den Gährungsprocessen im engeren Sinne oder den eigentlichen Gährungsprocessen gehört die alkoholische oder weinige Gährung, die

Milchsäuregährung, die Buttersäuregährung, die schleimige Gährung, zu den Gährungsprocessen im weiteren Sinne gehören die Processe der Fäulniss, der Verwesung, die Spaltung der Glycoside, die Umwandlung von Stärke durch Diastase etc.

Um den Process der Gährung hervorzurufen, ist es erforderlich, dass ausser verschiedenen anderen Bedingungen ein Gährungserreger, ein Ferment, vorhanden sei. Als Fermente bezeichnet man Microorganismen oder organische Körper, welche unter geeigneten Bedingungen befähigt sind, durch ihre blosse Gegenwart gewisse Zersetzungen anderer organischer Verbindungen zu bewirken, ohne selbst directen Antheil an diesen Spaltungen zu nehmen. Die Fermente geben somit nur die Veranlassung zu jenen Zersetzungen, ohne dass die Elemente derselben in die entstehenden Zersetzungsproducte eintreten.

Die Fermente zerfallen in zwei Gruppen: in organisirte oder geformte Fermente und in nicht organisirte oder ungeformte Fermente. Als organisirte oder geformte Fermente wirken Pilze oder andere lebende niedere Organismen, als ungeformte Fermente (Enzyme oder Zymasen) dagegen in Wasser lösliche, sehr complicirt zusammengesetzte, den Eiweissstoffen nahestehende, leicht zersetzbare, organische Körper, wie z. B. Diastase, Emulsin, Ptyalin (Ferment des Speichels), die Fermente des Magensaftes, der Bauchspeicheldrüse etc.

Von den organisirten Fermenten genügen schon sehr kleine Mengen, um sehr grosse Quantitäten zersetzbarer Stoffe zu zerlegen, indem erstere während des durch sie veranlassten Gährungsprocesses sich mit grosser Schnelligkeit vermehren. Zu dieser Entwickelung und Vermehrung ist jedoch die Anwesenheit gewisser Nährstoffe erforderlich, namentlich die stickstoffhaltiger Körper und anorganischer Salze (Phosphate und Sulfate der Alkalimetalle).

Je nach dem Ursprunge unterscheidet man bei den organisirten Fermenten bisweilen auch zwischen pflanzlichen und thierischen. Zu den pflanzlichen Fermenten zählen die Hefe und andere Pilzarten, zu den thierischen Fermenten dagegen die Bacterienarten, welche sich in faulenden Albuminaten (faulem Käse, faulem Fleisch etc.) vorfinden. Die Abgrenzung zwischen pflanzlichen und thierischen Fermenten ist jedoch keine, der Bezeichnung wirklich entsprechende.

Die Function der organisirten Fermente als Gährungserreger hängt mit dem Lebensprocesse derselben unmittelbar zusammen; ihre Wirksamkeit erlischt mit dem Absterben. Der unter dem Einflusse von organisirten Fermenten eintretende Gährungsprocess ist demnach ein physiologischer Vorgang.

Bei den ungeformten Fermenten findet während der Gährung keine Neubildung und keine Vermehrung der Fermente statt. Es kann daher eine gegebene Menge eines ungeformten Fermentes auch nur eine bestimmte Menge eines der Zersetzung oder der Umwandlung fähigen Körpers spalten oder verändern. Es kann somit z. B. eine gegebene

Menge Diastase nur eine bestimmte Menge Stärke in Maltose und Dextrin umwandeln (siehe S. 186), ebenso eine gegebene Menge Emulsin nur eine bestimmte Menge Amygdalin in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure zerlegen (siehe dort). Die Wirkungsweise dieser geformten Fermente ist vorläufig noch gänzlich unbekannt.

Wie bereits erwähnt, tritt der Gährungsprocess nur unter bestimmten Bedingungen ein; dieselben sind: 1. Gährungsfähigkeit des zu spaltenden Körpers, 2. Gegenwart eines Fermentes, 3. Zutritt der atmosphärischen Luft, 4. Gegenwart von Wasser, 5. Vorhandensein einer Temperatur, welche über 0° und unter 100° C. liegt (am geeignetsten zwischen 15 und 30° C.), 6. Abwesenheit gährungswidriger Stoffe, wie grösserer Mengen von Alkohol, Arsenigsäureanhydrid, Quecksilberchlorid, Carbolsäure, Salicylsäure etc.

Will man daher leicht zersetzbare Stoffe vor Gährung, Fäulniss oder Verwesung schützen, so muss man dieselben unter Bedingungen aufbewahren, unter denen Fermentwirkungen, selbst bei Gegenwart von Fermenten, nicht stattfinden können. Auf dem Innehalten letzterer Bedingungen basiren die Methoden der Conservirung von Nahrungsmitteln, von anatomischen Präparaten, von Holz etc. So conservirt man z. B. Nahrungsmittel, indem man dieselben stark abkühlt (sie in Eis verpackt), sie kocht, sie in hermetisch verschlossenen Blechdosen auf 100° erhitzt (Appert's Conservirungsmethode), sie trocknet, sie einsalzt oder einzuckert (ihnen Wasser entzieht), sie räuchert, sie mit Salpeter, Borsäure oder Salicylsäure einreibt etc. Um anatomische Präparate haltbar zu machen, bewahrt man sie in Alkohol auf oder in Lösungen von arseniger Säure, von Quecksilberchlorid, von Chlorzink, von Carbolsäure etc. Mit ähnlichen antiseptischen Stoffen imprägnirt man auch das Holz, um es vor Fäulniss zu schützen.

Alkoholische oder weinige Gährung.

Unter alkoholischer oder weiniger Gährung versteht man das Zerfallen von gährungsfähigem Zucker (Traubenzucker, Fruchtzucker, Maltose etc.) durch Einwirkung pflanzlicher Fermente in Aethylalkohol und Kohlensäureanhydrid, z. B.:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Aethylalkohol}}{2\,C^2H^5.OH} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid.}}{2\,CO^2}$$

Neben letzteren beiden Hauptproducten entstehen bei der alkoholischen Gährung noch kleine Mengen von Glycerin, Bernsteinsäure und anderen, der Gruppe der Alkohole angehörenden Körpern (Fuselölen). In Summa werden 5 bis 6 Proc. des vergohrenen Zuckers zur Bildung letzterer Verbindungen verbraucht, und zwar liefern 100 Thle. vergohrenen Zuckers 0,4 bis 0,7 Thle. Bernsteinsäure und 2,5 bis 3,6 Thle. Glycerin.

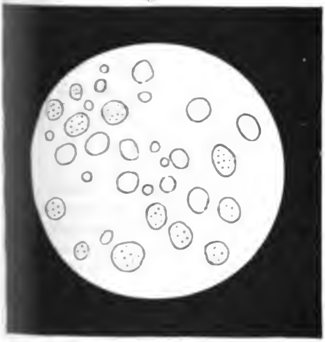
Zur Erregung der alkoholischen Gährung ist der Hefepilz (*Saccharomyces cerevisiae* oder *Torula cerevisiae*) am geeignetsten, jedoch können auch andere

Pilzarten (*Mucor*) unter besonderen Umständen dieselbe hervorrufen. Ja sogar auch ohne Mitwirkung von Pilzen kann bei Luftabschluss in jeder lebenden Zelle alkoholische Gährung eintreten und in Folge dessen Alkohol und Kohlensäureanhydrid gebildet werden.

Die Hefe ist ein niederer pflanzlicher Organismus, dessen Keime sich in der Atmosphäre und an der Oberfläche von Früchten etc. in grosser Menge vorfinden. Gelangen die Hefekeime in Zuckerlösungen, welche neben stickstoffhaltigen Substanzen organische Salze enthalten, so entwickeln sich dieselben bei Gegenwart von Sauerstoff durch Knospung oder Sprossung rasch zu kleinen, ovalen, oft rosenkranzartig an einander gereihten Zellen — Hefezellen —, deren Durchmesser etwa 0,008 bis 0,01 mm beträgt.

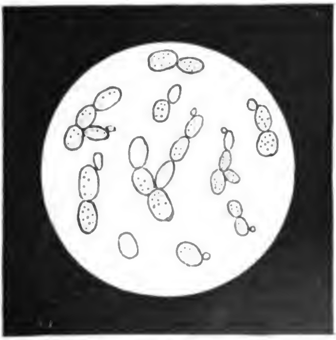
Man unterscheidet neben anderen Hefearten Oberhefe und Unterhefe. Erstere scheidet sich bei höherer Temperatur (18 bis 25° C.) und bei raschem

Fig. 28.



Unterhefe
(500fache Vergrösserung)

Fig. 29.



Oberhefe
(500fache Vergrösserung)

Verlaufe der Gährung an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit ab. Letztere dagegen setzt sich bei niederer Temperatur (4 bis 10° C.) und bei langsamer Gährung am Grunde der gährenden Flüssigkeit ab. Beide Hefearten unterscheiden sich sowohl in ihrem anatomischen Bau (siehe Fig. 28 und 29), als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung.

Die gewöhnliche Hefe enthält ausser den eigentlichen Hefezellen (Saccharomyceszellen) noch Zellen von *Penicillium glaucum*, welche während der alkoholischen Gährung die Bildung kleiner Mengen von Milchsäure veranlassen.

Ueber die Ursache der gährungserregenden Kraft der Hefe, sowie über die Natur und den Verlauf des Processes der alkoholischen Gährung sind im Laufe der letzten 25 Jahre verschiedene Theorien, besonders von Liebig, Pasteur, A. Mayer, Brefeld, Traube und Nägeli, aufgestellt worden — Gährungstheorien —, ohne dass man jedoch dadurch bis jetzt zu einer bündigen Erklärung der Gährungsvorgänge gelangt ist. Ohne Zweifel ist die Alkoholgährung als ein physiologischer Process anzusehen, welcher sich im Inneren der lebenden Hefezellen vollzieht. Die junge, lebenskräftige und kräftig ernährte Hefe liefert am reichlichsten Alkohol; die Nebenproducte der alkoholischen Gährung: Glycerin, Bernsteinsäure, Fuselöl etc., scheinen dagegen besonders durch die ruhende, bezw. absterbende Hefe erzeugt zu werden.

Milchsäuregährung.

Diese Art von Gährung tritt ein, wenn verdünnte Lösungen von Rohrzucker, Milchzucker oder Traubenzucker der Einwirkung eines sogenannten thierischen Fermentes, wie faulen Käses, faulen Fleisches, oder faulender Eiweissstoffe, bei einer Temperatur von 30 bis 35° C. ausgesetzt werden. 1 Mol. Zucker zerfällt hierbei unter dem Einflusse des *Bacterium acidi lactici*, einer Bacterienart, die in jenen als Fermente wirkenden Substanzen enthalten ist, im Wesentlichen in 2 Mol. Milchsäure (vergl. auch dort):

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Milchsäure.}}{2\,C^3H^6O^3}$$

Da die Milchsäuregährung aufhört, sobald eine gewisse Menge freier Milchsäure gebildet worden ist, so ist es erforderlich, um die Gährung zu unterhalten, dass man von Zeit zu Zeit die erzeugte Säure mit Zinkoxyd oder mit Calciumcarbonat neutralisirt, oder dass man letztere Verbindungen dem zu vergährenden Gemische gleich anfänglich zusetzt.

Buttersäuregährung.

Die Buttersäuregährung ist als ein weiter vorgeschrittenes Stadium der Milchsäuregährung zu betrachten. Lässt man das bei der Milchsäuregährung erhaltene milchsaure Calcium längere Zeit mit dem in der Flüssigkeit vorhandenen Fermente in Berührung, so tritt unter dem Einflusse einer anderen Bacterienart: *Clostridium butyricum*, eine weitere Zersetzung ein, indem unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid buttersaures und kohlensaures Calcium gebildet werden:

$$\underset{\substack{\text{Milchsaures}\\\text{Calcium}}}{2\,(C^3H^5O^3)^2Ca} + H^2O = \underset{\substack{\text{Buttersaures}\\\text{Calcium.}}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} + CaCO^3 + 3\,CO^2 + 8\,H$$

Durch den Wasserstoff, welcher bei der Buttersäuregährung als charakteristisches Spaltungsproduct gebildet wird, werden durch Reduction kleine Mengen von Butylalkohol und von Mannit gebildet. Gleichzeitig entsteht auch normale Capronsäure.

Schleimige Gährung.

Die schleimige Gährung tritt zuweilen, unter nicht näher bekannten Bedingungen, in zuckerhaltigen Pflanzensäften, wie z. B. in dem Safte der Runkelrüben, im Wein, in der Milch, im Digitalisinfusum, auf. Dieselbe äussert sich dadurch, dass die betreffenden Säfte zunächst schleimig werden, dann sich aber unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff wieder verflüssigen. Als Gährungsproduct entsteht bei der schleimigen Gährung ein den Pflanzenschleimen nahestehendes Kohlehydrat $C^6H^{10}O^5$, ferner Mannit und CO^2. Das zeitweise Auftreten von Milchsäure, Buttersäure und Wasserstoff, namentlich im weiteren Verlaufe der schleimigen Gährung, hat mit letzterer direct nichts zu thun, sondern ist auf andere, nebenherlaufende Gährungsprocesse zurückzuführen.

Die schleimige Gährung wird in neutralen oder schwach alkalischen Zuckerlösungen durch *Bacillus viscosus sacchari*, in sauren Zuckerlösungen

(z. B. dem Wein) durch *Bacillus viscosus vini* hervorgerufen. Der Bacillus der schleimigen Milch ist bisher nicht bekannt. Der bei der schleimigen Gährung gebildete Schleim ist nicht als ein Product der Gährung der Nährlösung, sondern als ein Product der Assimilation des Gährungserregers, und zwar als in Schleim umgewandelte äussere Zellenmembran aufzufassen. Der neben CO^2 gebildete Mannit ist als ein Reductionsproduct des Invertzuckers durch den a priori gebildeten Wasserstoff zu betrachten.

Fäulniss, Verwesung.

Als Fäulniss bezeichnet man ein Zerfallen besonders stickstoffhaltiger und schwefelhaltiger Körper (Eiweisskörper etc.) in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse von Fermenten. Die bei der Fäulniss wirkenden Fermente sind Pilze und Bacterien, deren Keime sich in grosser Menge in der Atmosphäre finden. Letztere beginnen ihre zersetzende Wirkung auf die stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers unter Entwickelung eines eigenthümlichen, unangenehmen Fäulnissgeruches, sobald diese ihre Lebensthätigkeit beendet haben.

Der Process der Verwesung ist von dem der Fäulniss nicht scharf zu trennen. Man bezeichnet als Verwesung fäulnissartige Zersetzungsprocesse, bei welchen neben der Fermentwirkung von Pilzen und Bacterien noch eine gleichzeitige Oxydation durch den Sauerstoff der Luft stattfindet, während der Process der Fäulniss sich unter dem Einflusse jener Fermente, auch ohne directe Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, vollzieht. In Folge dieser doppelten Einwirkung zerfallen die verwesenden Körper in gasförmige, einfache, anorganische Verbindungen, besonders Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak, welche in die Atmosphäre entweichen, während die nicht flüchtigen Mineralbestandtheile zurückbleiben.

Zu den Gährungserscheinungen im weiteren Sinne gehört auch die sogenannte Ammoniak- oder Harngährung, bei welcher der Harnstoff des Harns durch *Bacterium ureae* in Ammoniumcarbonat, die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll gespalten wird, sowie die Glyceringährung, die sogenannte Essiggährung, die Cellulosegährung etc. (siehe dort).

Die löslichen oder ungeformten Fermente (Enzyme) zerfallen nach der Art ihrer Wirkung in folgende Gruppen: Diastatische Fermente, invertirende Fermente, Glycoside spaltende Fermente, Pepton bildende Fermente, Fett zerlegende Fermente, Fett emulgirende Fermente, Milch coagulirende Fermente etc.

Propylalkohole: $C^3H^7.OH$.

Von dem Alkohol $C^3H^7.OH$ sind theoretisch zwei Isomere möglich, welche sich beide von demselben Kohlenwasserstoff, dem Propan: C^3H^8, ableiten:

	I.	II.
CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|
CH^2	CH^2	$CH.OH$
|	|	|
CH^3	$CH^2.OH$	CH^3
Propan	Primärer Propylalkohol	Secundärer Propylalkohol.

Beide Propylalkohole sind bekannt.

I. Der **primäre Propylalkohol** oder das **Aethylcarbinol** bildet sich in kleiner Menge neben Aethylalkohol und anderen Alkoholen dieser Reihe, bei der alkoholischen Gährung, sowie bei der Gährung des Glycerins durch Spaltpilze. Zu seiner Darstellung wird das Fuselöl, in welchem der primäre Propylalkohol neben anderen, höher siedenden Alkoholen enthalten ist (vergl. S. 188), einer wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Zweckmässig ist es, den zwischen 90 und 100° C. übergehenden Theil des Fuselöls durch Einwirkung von Brom und amorphem Phosphor in Bromüre überzuführen, diese durch fractionirte Destillation zu trennen und dann das bei 71 bis 72° C. siedende Propylbromür: C^3H^7Br, wieder in Propylalkohol zu verwandeln (siehe S. 173).

Der primäre Propylalkohol entsteht ferner bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Propionsäurealdehyd und Propionsäureanhydrid, sowie beim Erhitzen von festem Kalihydrat mit Allylalkohol auf 100 bis 150° C.

Der primäre Propylalkohol ist eine farblose, alkoholisch riechende, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit, welche bei 97,41° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,8066 besitzt. Chlorcalcium und andere leicht lösliche Salze scheiden den Propylalkohol aus seiner wässerigen Lösung wieder ab. Bei der Oxydation resultiren Propionsäurealdehyd: C^3H^6O, und Propionsäure: $C^3H^6O^2$.

II. Der **secundäre Propylalkohol** oder das **Dimethylcarbinol**, auch **Isopropylalkohol** genannt, entsteht bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Wasser und Natriumamalgam) auf Aceton (siehe dort).

Der secundäre Propylalkohol ist eine farblose, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare, bei 81,3° C. siedende Flüssigkeit von 0,7876 specif. Gewicht bei 16° C. Bei der Oxydation entsteht zunächst Aceton: C^3H^6O, bei weiterer Oxydation Essigsäure und Ameisensäure.

Butylalkohole: $C^4H^9.OH$.

Von der Formel $C^4H^9.OH$ sind der Theorie nach vier Alkohole möglich, nämlich zwei primäre, ein secundärer und ein tertiärer, von denen je zwei sich von dem normalen Butan und dem Isobutan ableiten:

	I.	II.		III.	IV.
CH^3	CH^3	CH^3	$CH^3\ CH^3$	$CH^3\ CH^3$	$CH^3\ CH^3$
CH^2	CH^2	CH^2	CH	CH	$C.OH$
CH^2	CH^2	$CH.OH$	CH^3	$CH^2.OH$	CH^3
CH^3	$CH^2.OH$	CH^3			
Normales Butan	Primärer	Secundärer	Isobutan	Primärer	Tertiärer
	Normalbutylalkohol			Isobutylalkohol.	

Diese vier Butylalkohole sind sämmtlich bekannt.

I. Der **primäre Normalbutylalkohol** (Propylcarbinol) entsteht bei der durch Spaltpilze (Bacilluspilze der Familie der Schizomyceten, besonders *Bacillus butylicus*) verursachten Gährung des Glycerins (siehe dort) und des Mannits. Derselbe wird ferner gebildet bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den Aldehyd, das Anhydrid und das Chlorid der normalen Buttersäure, sowie bei der Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure auf Crotonaldehyd oder Butylchloral.

Der primäre Normalbutylalkohol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältnisse mischt. Derselbe siedet bei 116,9° C. und besitzt bei 20° ein specif. Gewicht von 0,8099. Bei der Oxydation entsteht Normal-Buttersäure.

II. Der secundäre Normalbutylalkohol (Aethylmethylcarbinol, Butylenhydrat) wird am leichtesten aus seinem Jodür durch Umwandlung desselben in den Essigäther und Zerlegung des letzteren durch Kalihydrat (siehe S. 173) gewonnen. Das betreffende Jodür entsteht bei der Destillation des Erythrits: $C^4H^6(OH)^4$, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Der secundäre Butylalkohol entsteht ferner bei der Reduction des Methyl-Aethylketons: $CH^3—CO—C^2H^5$, sowie bei längerem Erhitzen von 1 Mol. Ameisensäureäthyläther mit je 2 Mol. Jodmethyl und Jodäthyl und überschüssigem Zink, und Zerlegen des Reactionsproductes mit Wasser.

Der secundäre Normalbutylalkohol ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei 99° C. siedet und bei 22° ein specif. Gewicht von 0,819 besitzt. Bei der Oxydation entsteht Methyl-Aethylketon und Essigsäure.

III. Der primäre Isobutylalkohol (Gährungsbutylalkohol, Isopropylcarbinol) ist in dem Fuselöle enthalten und wird daraus wie der Propylalkohol gewonnen (siehe S. 238). Das ätherische Oel von *Anthemis nobilis* enthält den Isobuttersäure- und Angelicasäureäther des Isobutylalkohols.

Der primäre Isobutylalkohol ist eine farblose, schwach fuselig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,8003 bei 18° C. und dem Siedepunkte 108° C. Bei der Oxydation entsteht Isobuttersäure.

IV. Der tertiäre Isobutylalkohol (Trimethylcarbinol) ist in kleiner Menge in manchen Fuselölen enthalten. Künstlich wird derselbe am bequemsten erhalten durch Umwandlung von Isobutylalkohol in Isobutylen: C^4H^8, Leiten des letzteren in concentrirte Schwefelsäure und Zerlegen der so gebildeten Butylschwefelsäure: $C^4H^9 . HSO^4$, durch Destillation mit Wasser (vergl. auch S. 175).

Der tertiäre Isobutylalkohol bildet rhombische Prismen oder Tafeln, die bei 25 bis 25,5° C. schmelzen, bei 38° C. sieden und bei 30° C. ein specif. Gewicht von 0,7788 besitzen. Bei der Oxydation entsteht Kohlensäure, Aceton, Essigsäure und wenig Isobuttersäure.

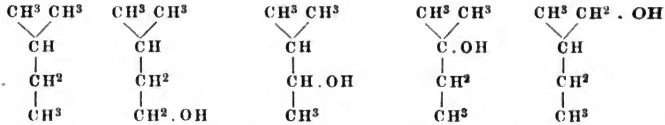
Pentyl- oder Amylalkohole: $C^5H^{11} . OH$.

Von der Formel $C^5H^{11} . OH$ existiren der Theorie nach acht Alkohole, nämlich vier primäre, drei secundäre und ein tertiärer, welche sich von den drei isomeren Pentanen in folgender Weise ableiten:

	I.	II.	III.
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2	$CH . OH$
|	|	|	|
CH^2	CH^2	$CH . OH$	CH^2
|	|	|	|
CH^3	$CH^2 . OH$	CH^3	CH^3
Normales Pentan	Siedep.: 137° C.	Siedep.: 118,5 bis 119,5° C.	Siedep.: 116 bis 117° C.
	Sp. G.: 0,8168 b. 20°	Sp. G.: 0,8239 b. 0°	Sp. G.: 0,832 b. 0°
	Primärer	Secundärer (α)	Secundärer (β)

Normalpentyl- oder Normalamylalkohol

IV. V. VI. VII.



Isopentan	Siedep.: 130°C.	Siedep.: 112,5°C.	Siedep.: 102,5°C.	Siedep.: 128,7°C.
	Sp. G.: 0,8104 b. 20°	Sp. G.: 0,833 b. 0°	Sp. G.: 0,814 b. 15°	Sp. G.: 0,8179 b. 25°
	Primärer (α)	Secundärer	Tertiärer	Primärer (β)

Isopental- oder Isoamylalkohol

VIII.



Tetramethylmethan — Trimethyläthylalkohol, Schmelzp. 49°; Siedep. 112,5°.

Die vorstehenden Pentyl- oder Amylalkohole sind sämmtlich bekannt.

Der primäre Pentylalkohol (I., s. oben), welcher in geringer Menge im Fuselöl enthalten zu sein scheint, entsteht in kleiner Menge bei der Gährung des Glycerins durch *Bacillus butylicus*.

Gährungsamylalkohol: $C^5H^{12}O$ oder $C^5H^{11}.OH$.

Moleculargewicht: 88.

(In 100 Theilen, C: 68,18; H: 13,64; O: 18,18.)

Syn.: *Alcohol amylicus*, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Isopentylalkohol, Fuselöl.

Geschichtliches. Der Gährungsamylalkohol wurde im unreinen Zustande bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts (1785) von Scheele dargestellt. Seine Zusammensetzung lehrte jedoch erst Dumas (1834) kennen; Cahours zeigte 1839 die Aehnlichkeit des Amylalkohols mit dem Aethylalkohol, welcher durch die späteren Untersuchungen von Dumas und Stas (1840) und von Anderen weiter nachgewiesen wurde. Das optische Verhalten des Gährungsamylalkohols studirte zunächst Biot und später besonders Pasteur (1855).

Der Gährungsamylalkohol bildet den Hauptbestandtheil des sogenannten Fuselöles, welches bei der Darstellung des Aethylalkohols, besonders aus Kartoffeln*), als Nebenproduct gewonnen wird. Das ätherische Oel von *Anthemis nobilis* enthält den Angelicasäure- und Methylcrotonsäureäther des Gährungsamylalkohols.

*) Das Kornfuselöl enthält freie Stearinsäure, Palmitinsäure, Caprinsäure, Laurinsäure neben einem normalen und einem secundären Nonylalkohol.

Zur Darstellung des Gährungsamylalkohols schüttelt man das rohe Fuselöl, welches gegen Ende der Rectification des aus Kartoffeln, Getreide, Melasse etc. gewonnenen Aethylalkohols als milchige Flüssigkeit übergeht, zur Entfernung des beigemengten Aethylalkohols zunächst mit Kochsalzlösung, entwässert alsdann das abgeschiedene Oel mittelst Chlorcalciums, unterwirft es schliesslich der fractionirten Destillation und fängt die bei 129° bis 131° C. siedenden Antheile auf.

Da der käufliche Amylalkohol meist kleine Mengen von Pyridin: C^5H^5N, enthält, so ist derselbe für forensisch chemische Zwecke durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure hiervon zu befreien.

Eigenschaften. Der Gährungsamylalkohol ist ein farbloses, dünnflüssiges, das Licht stark brechendes, mit leuchtender, russender Flamme brennendes Liquidum von durchdringendem, unangenehm fuselartigem Geruche und brennendem Geschmacke. Eingeathmet, bewirken die Dämpfe desselben Hustenreiz, Kopfschmerz und Athmungsbeschwerden.

Der Gährungsamylalkohol siedet bei 129 bis 131° C. und besitzt bei 0° ein specif. Gewicht von 0,825, bei 15° C. von 0,8142. Bei —102° C. bildet der Amylalkohol eine ölige Flüssigkeit, welche bei —115° C. noch butterartig weich bleibt, jedoch bei —134° C. zu einer harten, halb durchsichtigen, amorphen Masse erstarrt. In Wasser ist der Amylalkohol nur sehr wenig löslich, mit Alkohol und Aether aber in jedem Mengenverhältnisse mischbar.

Der durch fractionirte Destillation aus dem Fuselöle abgeschiedene Amylalkohol ist kein einheitliches Product. Je nach dem angewendeten Fuselöle dreht derselbe die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles bald schwächer, bald stärker nach links. Der überwiegende Hauptbestandtheil des Gährungsamylalkohols ist der optisch inactive, primäre α-Isoamylalkohol oder der Isopropyl-Aethylalkohol (d. h. Aethylalkohol: $CH^3—CH^2.OH$, in dem ein Atom Wasserstoff durch Isopropyl: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>CH—$, ersetzt ist) oder das Isobutylcarbinol (Alkohol IV. obiger Zusammenstellung): $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\!\!>CH—CH^2—CH^2.OH$, welches bei 130° C. siedet und bei 20° ein specif. Gewicht von 0,8104 besitzt. Diesem inactiven Amylalkohole sind bald grössere, bald kleinere Mengen eines optisch activen, linksdrehenden, bis jetzt noch nicht rein dargestellten Amylalkohols beigemengt, welcher dem inactiven Isobutylcarbinol sehr ähnlich ist, jedoch eine andere Constitution besitzt. Derselbe ist vielleicht identisch mit der optisch activen Form des primären β-Isoamylalkohols (Alkohol VII. obiger Zusammenstellung): $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{C^2H^5}\!\!>CH—CH^2.OH$, welcher als Methyl-Aethyl-Aethylalkohol aufzufassen ist, d. h. als Aethylalkohol: $CH^3—CH^2.OH$, in dem je ein Atom Wasserstoff durch Methyl: CH^3, und durch Aethyl: C^2H^5, ersetzt ist.

Der inactive primäre β-Isoamylalkohol (Alkohol VII. obiger Zusammenstellung) entsteht beim Behandeln von Tiglinaldehyd mit Eisen und Essigsäure). Derselbe liefert bei der Oxydation inactive Methyl-Aethyl-Essigsäure.

Der optisch inactive Bestandtheil des Gährungsamylalkohols, das Isobutylcarbinol, liefert bei der Oxydation inactiven Valeriansäurealdehyd und inactive Valeriansäure (Isopropylessigsäure oder Isobutylameisensäure, siehe dort), der

active, linksdrehende Bestandtheil dagegen neben Kohlensäureanhydrid optisch active, rechtsdrehende Valeriansäure (vielleicht rechtsdrehende Methyl-Aethyl-Essigsäure, siehe dort).

Bei längerem Erhitzen, oder bei der Destillation über festes Aetzkali verliert der Gährungsamylalkohol seine optische Activität, ohne jedoch dadurch eine bemerkbare chemische Veränderung zu erleiden.

Die vollständige Trennung des inactiven Amylalkohols von dem optisch activen Amylalkohole ist schwierig; der letztere ist daher bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden. Pasteur benutzte zu ihrer Scheidung die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze der daraus dargestellten Amylschwefelsäuren. Ausser jenem linksdrehenden Amylalkohole scheint in dem Gährungsamylalkohole auch noch eine geringe Menge eines rechtsdrehenden Amylalkohols vorhanden zu sein, ferner scheint derselbe zuweilen auch kleine Quantitäten von primärem Normalpentylalkohol und von secundärem α-Normalpentylalkohol (Alkohol I. und II. obiger Zusammenstellung) zu enthalten.

Die aus dem Gährungsamylalkohol dargestellten Verbindungen, welche man gewöhnlich schlechtweg als Amylverbindungen bezeichnet, sind naturgemäss ebenfalls keine einheitlichen Körper, sondern Gemenge von Abkömmlingen der verschiedenen in dem Gährungsamylalkohol enthaltenen Amylalkohole.

Ueber die Bestimmung des Fuselöls im Branntwein siehe S. 209.

Anwendung. Der Gährungsamylalkohol hat als Arzneimittel kaum Anwendung gefunden, dagegen wird derselbe benutzt zur Darstellung zusammengesetzter Amyläther (Fruchtessenzen) und der Valeriansäure, sowie zur Abscheidung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Analysen. Das rohe Fuselöl dient bisweilen auch als Brennmaterial zu Beleuchtungszwecken.

Tertiärer Amylalkohol: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}C(OH)-CH^2-CH^3$.

Syn.: Amylenhydrat, Dimethyl-Aethyl-Carbinol, *Amylenum hydratum.*

Darstellung. In einem mit Glasstopfen verschliessbaren Cylinder werden 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Vol. H^2SO^4 und H^2O) mit 1 Vol. Amylen (aus Amylalkohol, siehe S. 123) in einer Kältemischung 30 bis 40 Minuten lang geschüttelt. Hierauf trennt man das ungelöste, etwa die Hälfte betragende Amylen von der sauren Lösung, verdünnt letztere mit dem doppelten Volum Eiswasser und filtrirt die Mischung durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter. Die klare Flüssigkeit wird dann mit Natronlauge neutralisirt und der Destillation unterworfen. Hierbei geht im Anfang im Wesentlichen tertiärer Amylalkohol mit wenig Wasser über. Nach dem Entwässern mit geglühter Pottasche ist schliesslich der Alkohol zu rectificiren und hierbei die bei 99 bis 103° C. übergehenden Antheile zu sammeln.

Nach obiger Bereitungsweise wird das Trimethyläthylen, welches in dem Amylen enthalten ist (siehe S. 124), von der Schwefelsäure zu Amylschwefelsäure gelöst:

$$\underset{\text{Trimethyläthylen}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}C{=}CH-CH^3} + H^2SO^4 = \underset{\text{Amylschwefelsäure.}}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}C(HSO^4)-CH^2-CH^3}$$

Letztere Verbindung zerfällt dann bei der Destillation mit Wasser in tertiären Amylalkohol und Schwefelsäure:

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C(HSO^4)-CH^2-CH^3 + H^2O = H^2SO^4 + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C(OH)-CH^2-CH^3.$$

Eigenschaften. Der tertiäre Amylalkohol bildet eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, etwas an Campher und Pfeffermünzöl erinnerndem Geruche. Er siedet bei 102,5° C. und besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,814. Bei — 12,5° C. erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. In Wasser löst er sich im Verhältniss von 1:8. Bei der Oxydation wird Aceton, Essigsäure und Kohlensäure gebildet.

Prüfung. Die Reinheit des als Hypnoticum empfohlenen tertiären Amylalkohols ergiebt sich durch den Geruch, die Flüchtigkeit, das specifische Gewicht, den Siedepunkt (nicht über 103° C.: gewöhnlicher Amylalkohol), den Erstarrungspunkt und die Löslichkeit in Wasser mit neutraler Reaction (1:8). Frisch geglühte Pottasche zerfliesse nicht beim Eintragen in den Alkohol. 20 ccm der wässerigen Lösung (1:20) dürfen sich nach Zusatz von zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:1000) innerhalb zehn Minuten nicht entfärben (Amylen etc.).

Wird ferner die wässerige Lösung des Amylenhydrats (1:20) mit etwas ammoniakalischer Silbernitratlösung zehn Minuten lang im Wasserbade erhitzt, so zeige sich keine Reduction (Amylaldehyd).

Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften werde der tertiäre Amylalkohol in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Hexylalkohole: $C^6H^{13}.OH$.
(Caproylalkohole.)

Von den 17 theoretisch möglichen Hexylalkoholen (acht primäre, sechs secundäre, drei tertiäre) sind bis jetzt nur wenige näher bekannt.

Der primäre Normalhexylalkohol:

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2.OH,$$

kommt als Buttersäureäther: $C^3H^7-CO.OC^6H^{13}$ (Siedep. 204 bis 206 C.) vor in dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum*, als Essigsäureäther: $CH^3-CO.OC^6H^{13}$ (Siedep. 168 bis 169° C.), in dem ätherischen Oele von *Heracleum sphondylium*. Durch Erhitzen mit concentrirter Aetzkalilösung kann der Hexylalkohol aus diesen Aethern abgeschieden und durch fractionirte Destillation gereinigt werden.

Farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von durchdringendem, angenehm aromatischem Geruche. Siedepunkt: 157 bis 158° C.; specif. Gewicht: 0,819 bei 23° C. Bei der Oxydation entsteht daraus normale Capronsäure: $C^6H^{12}O^2$.

In dem Weinfuselöle (siehe S. 185) ist ebenfalls ein primärer Hexylalkohol von nicht näher bekannter Constitution enthalten (Gährungshexylalkohol oder Gährungscaproylalkohol), welcher daraus durch fractionirte Destillation gewonnen werden kann (Siedep. 150° C.). In dem ätherischen Oele von *Anthemis nobilis* ist der Angelicasäure- und Methylcrotonsäureäther eines ebenfalls primären, bei 152,5° C. siedenden, rechtsdrehenden Hexylalkohols enthalten: $\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}>CH-CH^2-CH^2.OH$.

Heptylalkohol: $C^7H^{15}.OH$.
(Oenanthalkohole.)

Von der Formel $C^7H^{15}.OH$ existiren der Theorie nach 39 Alkohole, worunter allein 17 primäre. Nur wenige sind jedoch hiervon bis jetzt bekannt.

Ein primärer Heptylalkohol unbekannter Constitution findet sich als Oenanthalkohol in dem Weinfuselöle. Derselbe siedet bei 165° C.

Der primäre Normalheptylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2.OH,$$

entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Oenanthol, den Aldehyd der Oenanthsäure, welcher bei der trocknen Destillation des Ricinusöles gebildet wird. Derselbe siedet bei 175,5° C. und besitzt bei 16° ein specif. Gewicht von 0,830.

Octylalkohole: $C^8H^{17}.OH$.
(Caprylalkohole.)

Die Zahl der theoretisch möglichen Alkohole $C^8H^{17}.OH$ beträgt 89.

Ein Octylalkohol nicht näher bekannter Constitution kommt in dem Weinfuselöle vor.

Der primäre Normaloctylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2.OH,$$

findet sich als zusammengesetzter Aether in einigen ätherischen Oelen. So enthält das Oel der Früchte von *Pastinaca sativa* Buttersäure-Octyläther: $C^3H^7—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 244 bis 245° C.); das Oel der Früchte von *Heracleum giganteum* neben Buttersäure-Hexyläther (siehe oben) Essigsäure-Octyläther: $CH^3—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 206 bis 208° C.); das Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* neben Essigsäure-Hexyläther (siehe oben) freien Octylalkohol: $C^8H^{17}.OH$ (Siedep. 190 bis 192° C.), Essigsäure-Octyläther: $CH^3—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 206 bis 208° C.), Capronsäure-Octyläther: $C^5H^{11}—CO.OC^8H^{17}$ (Siedep. 268 bis 271° C.) und Octyläther der Caprinsäure und Laurinsäure.

Der primäre Normaloctylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 190 bis 192° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,830 bei 16° C.

Ein secundärer Normaloctylalkohol:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH(OH)—CH^3,$$

wird gewonnen bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetzkali.

Aromatisch, jedoch nicht angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 179,5° C. und dem specif. Gewichte 0,823 bei 19° C.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Nonyl- oder Pelargylalkoholen: $C^9H^{19}.OH$, und Decatyl-, Caprin- oder Rutylalkoholen: $C^{10}H^{21}.OH$, sind bis jetzt nur vereinzelte künstlich dargestellt worden. Ein primärer und ein secundärer Nonylalkohol kommt im Kornfuselöl vor.

Alkohole von den Formeln $C^{11}H^{23}.OH$: Undecylalkohole, $C^{12}H^{25}.OH$: Laurylalkohole, $C^{13}H^{27}.OH$: Cocylalkohole, $C^{14}H^{29}.OH$: Myrylalkohole, und $C^{15}H^{31}.OH$: Benylalkohole, sind bis jetzt nur in je einem Vertreter synthetisch dargestellt worden.

Laurylalkohol: $C^{12}H^{25}.OH$ (Lethal) und Myrylalkohol: $C^{14}H^{29}.OH$ (Methal), sind in Gestalt von zusammengesetzten Aethern der Laurinsäure und Myristicinsäure in dem Wallrath enthalten (siehe dort).

Ein Alkohol von der Formel $C^{15}H^{31} . OH$ scheint in der Pilzspecies *Lactarius piperatus* vorzukommen. Schmelzp. 36°.

Cetylalkohol: $C^{16}H^{33}.OH$.
(Palmitylalkohol, Aethal.)

Der Cetylalkohol macht in Gestalt seines Aethers der Palmitinsäure, $C^{15}H^{31}—CO . OC^{16}H^{33}$ (Cetin oder Palmitinsäure-Cetyläther) den Hauptbestandtheil des Wallraths aus. Kleine Mengen des Palmitinsäure-Cetyläthers finden sich in der Talgdrüse der Gänse und Enten, sowie neben Stearinsäure-Cetyläther und anderen Stoffen in dem Bienenwachse.

Zur Darstellung des Cetylalkohols kocht man den Wallrath mit alkoholischer Kalilauge, wodurch derselbe in palmitinsaures Kalium: $C^{15}H^{31}—CO . OK$, und Cetylalkohol verwandelt wird:

$$C^{15}H^{31}—CO . OC^{16}H^{33} + KOH = C^{15}H^{31}—CO . OK + C^{16}H^{33} . OH.$$

Nach der Verdünnung mit heissem Wasser, worin das palmitinsaure Kalium löslich, der Cetylalkohol aber unlöslich ist, wird der abgeschiedene Alkohol durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Alkohol oder durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt.

Zweckmässiger ist, den verseiften Wallrath in warme, überschüssige Chlorcalciumlösung zu giessen, den gebildeten Niederschlag mit Wasser auszuwaschen, dann bei 50° C. zu trocknen und mit Aether zu extrahiren. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand ist schliesslich, wie oben angegeben, weiter zu reinigen.

Der Cetylalkohol bildet weisse, glänzende, in Wasser unlösliche, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche bei 49,5° schmelzen und bei 344° C. fast ohne Zersetzung sieden. Bei 15 mm Druck siedet der Cetylalkohol bei 189,5° C. Bei der Oxydation geht der Cetylalkohol in Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO . OH$, über. Letztere Säure wird auch gebildet beim Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. Cetylalkohol und 6 Thln. Natronkalk auf 220° C.:

$$C^{16}H^{33} . OH + NaOH = 4 H + C^{16}H^{31}NaO^{2}.$$

Salpetersäure erzeugt in der Kälte Cetylnitrat: $C^{16}H^{33} . O . NO^{2}$, in der Wärme Pimelin-, Sebacin- und Korksäure.

Alkohole der Formel $C^{17}H^{35} . OH$ sind bis jetzt nicht bekannt. Ein Alkohol der Formel $C^{18}H^{37} . OH$: Stearylalkohol oder Stethal, findet sich als zusammengesetzter Aether der Stearinsäure im Wallrath und in dem Fett der Kokkelskörner. Der durch Reduction des Stearinsäurealdehyds dargestellte Octadecylalkohol schmilzt bei 59° C.

Von den kohlenstoffreicheren Gliedern der Alkoholreihe $C^{n}H^{2n+1} . OH$ sind vorläufig nur zwei näher bekannt, der Cerylalkohol: $C^{27}H^{55}.OH$, und der Melissylalkohol: $C^{30}H^{61} . OH$.

Ein Alkohol der Formel $C^{20}H^{41} . OH$ (Medicagol) soll in den Blättern von *Medicago sativa* vorkommen. Mikroskopische Krystalle vom Schmelzpunkt 80° C. Ein primärer Alkohol der Formel $C^{24}H^{49} . OH$ oder $C^{25}H^{51} . OH$ soll sich an Säuren gebunden in kleiner Menge im Bienenwachse vorfinden.

Cerylalkohol: $C^{27}H^{55}.OH$.
(Cerotylalkohol).

Der Cerylalkohol bildet als Cerotinsäure-Ceryläther: $C^{26}H^{53}—CO . OC^{27}H^{55}$, den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses, welches durch die Thätigkeit

einer Coccusart an den jungen Trieben von *Fraxinus chinensis* abgesondert wird. Auch in dem Opiumwachse sind Aether des Cerylalkohols, der Palmitinsäure-Cerylläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{27}H^{55}$, und der Cerotinsäure-Cerylläther: $C^{26}H^{53}—CO.OC^{27}H^{55}$, enthalten. Letzterer Aether findet sich auch im Wollschweiss und vielleicht auch im Flachs. Essigsäure-Cerylläther: $CH^3—CO.OC^{27}H^{55}$, kommt in den Blüthen von *Tagetes glandulifera*, einer argentinischen Composite, vor.

Der Cerylalkohol wird aus dem chinesischen Wachse ebenso dargestellt, wie der Cetylalkohol aus dem Wallrathe (siehe oben).

Der Cerylalkohol ist eine wachsartige, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche Masse, welche bei 79° C. schmilzt. Bei der Oxydation oder beim Erhitzen mit Natronkalk geht derselbe in Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$, über.

Melissylalkohol: $C^{30}H^{61}.OH$.

(Myricylalkohol.)

Der Melissylalkohol kommt als zusammengesetzter Aether in einigen Wachsarten vor. So besteht z. B. der in heissem Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses, das Myricin, aus Palmitinsäure-Melissyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$, gemengt mit Stearinsäure-Melissyläther: $C^{17}H^{35}—CO.OC^{30}H^{61}$, ferner das Carnaubawachs (Wachs von *Copernicia cerifera*) aus Cerotinsäure-Melissyläther: $C^{26}H^{53}—CO.OC^{30}H^{61}$, freiem Melissylalkohol, freier Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$, Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$ und anderen Körpern (siehe dort).

Der Melissylalkohol wird aus seinen Aethern (Myricin) ebenso dargestellt, wie der Cetylalkohol aus dem Wallrath.

Der Melissylalkohol bildet weisse, glänzende, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche, nadelförmige Krystalle, welche bei 85° C. schmelzen. Bei der Oxydation und bei dem Erhitzen mit Natronkalk geht der Melissylalkohol in Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$, über.

Ein Alkohol der Formel $C^{50}H^{101}.OH$ (Tarchonylalkohol) soll sich in den Blättern des am Cap der guten Hoffnung wachsenden *Tarchonanthus camphoratus* finden. Schmelzp. 82° C.

2. Zweiatomige Alkohole, $C^nH^{2n}(OH)^2$.

(Glycole.)

Die zweiatomigen Alkohole oder die sogenannten Glycole, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, ableiten, entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+2}O^2$ oder $C^nH^{2n}(OH)^2$. Die beiden Hydroxylgruppen, welche in den zweiatomigen Alkoholen enthalten sind, sind stets an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Zweiatomige Alkohole, welche die beiden Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, scheinen als solche nicht existenzfähig zu sein. So ist von den beiden Glycolen, die sich der Theorie nach von dem Aethan ableiten:

	I.	II.
CH^3	$CH^2.OH$	CH^3
|	|	|
CH^3	$CH^2.OH$	$CH<^{OH}_{OH}$
Aethan	Aethylenglycol	Aethylidenglycol

nur das erstere (I) isolirbar, wogegen das zweite (II) bei dem Versuche, es darzustellen, sofort unter Wasserabspaltung in Acetaldehyd übergeht.

Das Anfangsglied der Reihe der Glycole muss daher zwei Atome Kohlenstoff enthalten. Ein Methylenglycol: $CH^2(OH)^2$, existirt als solches nicht.

Die als solche nicht beständigen Glycole, welche die beiden Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, existiren jedoch in Gestalt ihrer Alkylderivate. Diese ätherartigen Verbindungen jener hypothetischen Glycole werden als Acetale bezeichnet, z. B. $CH(O.CH^3)$ Methylal, $CH^3—CH(O.C^2H^5)^2$ Acetal. Die Acetale entstehen durch Vereinigung von 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. eines einatomigen Alkohols, unter Abspaltung von 1 Mol. H^2O (s. dort).

Je nach der Stellung, welche die beiden Hydroxylgruppen zu den in den Glycolen enthaltenen Kohlenstoffatomen einnehmen, unterscheidet man, ähnlich wie bei den einatomigen Alkoholen (vergl. S. 168 u. f.), zwischen primären, secundären und tertiären Glycolen. Nimmt die eine der beiden Hydroxylgruppen eine primäre, die andere dagegen eine secundäre oder tertiäre Stellung ein, so bezeichnet man ein solches Glycol als ein primär-secundäres, bezüglich primär-tertiäres, z. B.:

$CH^2.OH$	CH^3	CH^3	CH^3	CH^3 CH^3	CH^3 CH^3
|	|	|	|	\\/	\\/
CH^2	$CH.OH$	$CH.OH$	CH^2	$C.OH$	$C.OH$
|	|	|	|	|	|
$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$	$C.OH$	$CH^2.OH$
		|	|	/\\	
		CH^3	$CH^2.OH$	CH^3 CH^3	
Zweifach-primäres	Primär-secundäres	Secundäres	Primär-secundäres	Zweifach-tertiäres	Primär-tertiäres

Glycol.

Die zweifach-primären Glycole liefern bei der Oxydation zunächst eine einbasische und zweiatomige Säure, eine sogenannte Alkoholsäure (siehe dort), welche bei weiterer Oxydation in eine zweibasische organische Säure übergeht, z. B.:

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CO.OH$
|	|	|
$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Aethylenglycol;	Glycolsäure;	Oxalsäure.

Auch einzelne der primär-secundären Glycole liefern bei vorsichtiger Oxydation zunächst einbasische und zweiatomige Alkoholsäuren, die ihrerseits jedoch bei der weiteren Einwirkung von Sauerstoff in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte zerfallen, z. B.:

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & CH^3 & CH^3 \\ | & | & | \\ CH.OH & CH.OH & CO.OH \\ | & | & \text{Essigsäure} \\ CH^2.OH & CO.OH & H\text{—}CO.OH \\ \text{Propylenglycol;} & \text{Milchsäure;} & \text{Ameisensäure.} \end{array}$$

Die kohlenstoffreicheren primär-secundären Glycole, ebenso wie die secundären, tertiären und primär-tertiären Glycole überhaupt, zerfallen bei der Oxydation leicht in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte.

Bildung und Darstellung der Glycole. Die Glycole scheinen nur vereinzelt in der Natur fertig gebildet vorzukommen. Behufs künstlicher Darstellung geht man gewöhnlich von den Dihalogensubstitutionsproducten der Ethane*), den Alkylenbromiden, aus, indem man dieselben durch Einwirkung von Silberacetat in die entsprechenden Essigsäureäther verwandelt und letztere alsdann mittelst Kaliumhydroxyd in Glycole überführt, z. B.:

$$\begin{array}{ccccccc} C^2H^4Br^2 & + & 2\,C^2H^3AgO^2 & = & C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 & + & 2\,AgBr \\ \beta\text{-Dibromäthan} & & \text{Silberacetat} & & \text{Essigsäure-Aethylenäther} & & \text{Bromsilber} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} C^2H^4(C^2H^3O^2)^2 & + & 2\,KOH & = & C^2H^4(OH)^2 & + & 2\,C^2H^3KO^2 \\ \text{Essigsäure-Aethylenäther} & & \text{Kaliumhydroxyd} & & \text{Aethylenglycol} & & \text{Essigsaures Kalium.} \end{array}$$

An Stelle des Silberacetats lässt sich auch Kaliumacetat in verdünntalkoholischer Lösung verwenden. Direct lassen sich die Alkylenbromide auch durch Kochen mit verdünnter wässeriger Kaliumcarbonatlösung oder durch Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd in Glycole verwandeln.

In geringer Menge werden Glycole gebildet bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd oder von Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung auf die Olefine: C^nH^{2n}, z. B.:

$$C^2H^4 + H^2O^2 = C^2H^4(OH)^2$$
$$C^2H^4 + H^2O + O = C^2H^4(OH)^2.$$

Einige zweifach-secundäre Glycole entstehen bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Aldehyde bei gewöhnlicher Temperatur, z. B.:

$$3\,C^3H^7\text{—}COH + KOH = C^3H^7\text{—}CO.OK + \begin{array}{c} C^3H^7\text{—}CH.OH \\ | \\ C^3H^7\text{—}CH.OH \end{array}$$

Isobutylaldehyd — Isobutters. Kalium — Octylenglycol.

Zweifach-tertiäre Glycole entstehen neben secundären einatomigen Alkoholen bei der Reduction der Ketone mit Natriumamalgam, z. B.:

$$2\,(CH^3)^2CO + 2\,H = \begin{array}{c} (CH^3)^2C.OH \\ | \\ (CH^3)^2C.OH \end{array}$$

Aceton — Hexylenglycol.

Die auf letztere Weise entstehenden Glycole werden Pinakone genannt.

Von den zweiatomigen Alkoholen sind verhältnissmässig nur wenige bekannt, obschon die Zahl der theoretisch möglichen Glycole noch eine ungleich grössere ist, als die der einatomigen Alkohole.

*) Die beiden Halogenatome müssen jedoch an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sein (vergl. S. 246).

Es sind bis jetzt dargestellt:

Kohlenwasserstoffe		Glycole	
CH^4	Methan	—	
C^2H^6	Aethan	$C^2H^4(OH)^2$	Aethylenglycol
C^3H^8	Propan	$C^3H^6(OH)^2$	Propylenglycole
C^4H^{10}	Butan	$C^4H^8(OH)^2$	Butylenglycole
C^5H^{12}	Pentan	$C^5H^{10}(OH)^2$	Amylenglycole
C^6H^{14}	Hexan	$C^6H^{12}(OH)^2$	Hexylenglycole
C^7H^{16}	Heptan	—	
C^8H^{18}	Octan	$C^8H^{16}(OH)^2$	Octylenglycole

Eigenschaften. Die Glycole sind meist syrupdicke, unzersetzt destillirbare, süss schmeckende Flüssigkeiten, welche leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether löslich sind. Auch in Wasser lösen sich die Glycole, und zwar bis zu viel höherem Kohlenstoffgehalt hinauf, als dies bei den einatomigen Alkoholen der Fall ist. Die aus den Aldehyden und Ketonen in obiger Weise darstellbaren Glycole sind meist fest und krystallisirbar.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas gehen die Glycole in sogenannte Chlorhydrine über, indem die eine der beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt wird, z. B.:

$$C^2H^4(OH)^2 + HCl = C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + H^2O.$$

Aethylenglycol — Aethylenchlorhydrin.

Diese Chlorhydrine entstehen auch durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf die Olefine (siehe S. 118). Durch Wasserstoff im *statu nascendi* gehen die Chlorhydrine in einatomige Alkohole, durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in Glycole über.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid können die Chlorhydrine, ebenso wie die Glycole selbst, leicht in Dichlorsubstitutionsproducte der Ethane verwandelt werden, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + PCl^5 = C^2H^4Cl^2 + POCl^3 + HCl$$

Aethylenchlorhydrin — β-Dichloräthan.

Kaliumhydroxyd führt die Chlorhydrine in die Oxyde der zweiwerthigen Alkoholradicale (Alkylenoxyde), die sogenannten Glycoläther, über, z. B.:

$$\begin{array}{l}CH^2.Cl\\|\\CH^2.OH\end{array} + KOH = \begin{array}{l}CH^2\\|\\CH^2\end{array}\!\!>O + KCl + H^2O$$

Aethylenchlorhydrin — Aethylenoxyd.

Die Alkylenoxyde, welche isomer mit den Aldehyden und den Ketonen sind, gehen durch Aufnahme von Wasser, und zwar zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, zum Theil erst bei 100°, wieder in Glycole über. Mit Chlorwasserstoff liefern sie Chlorhydrine; mit Wasserstoff im *statu nascendi* einatomige Alkohole; mit Ammoniak und Aminbasen directe Additionsproducte (siehe Cholin).

Bromwasserstoff führt die Glycole in Bromhydrine über, Jodwasserstoff veranlasst dagegen tiefer greifende Zersetzungen.

Beim Erhitzen mit wasserentziehenden Agentien (Chlorzink, Schwefelsäure von 50 Proc.) gehen die Glycole unter Austritt von Wasser in Aldehyde

oder Ketone über. Die aus den Pinakonen durch moleculare Umlagerung gebildeten Ketone werden **Pinakoline** genannt, z. B.:

$$\underset{\text{Pinakon}}{\begin{array}{c}(CH^3)^2C.OH\\ |\\ (CH^3)^2C.OH\end{array}} = H^2O + \underset{\text{Pinakolin.}}{\begin{array}{c}CH^3\text{—}CO\\ |\\ (CH^3)^3C\end{array}}$$

Die Glycole finden bis jetzt keine praktische Verwendung.

Das **Aethylenglycol**: $C^2H^4(OH)^2$, welches von den Glycolen am genauesten untersucht ist, wird am einfachsten in folgender Weise dargestellt: 188 g Aethylenbromid werden mit einer Lösung von 138 g Kaliumcarbonat in 1 Liter Wasser so lange am Rückflusskühler gekocht (10 bis 20 Stunden), bis fast alles Aethylenbromid gelöst ist. Die Lösung wird alsdann bis zur starken Salzhaut eingedampft, das ausgeschiedene Bromkalium, im Verein mit der Flüssigkeit mit absolutem Alkohol und etwas Aether versetzt, das vom Bromkalium abfiltrirte Liquidum durch Destillation von Alkohol und Aether befreit und der Rückstand schliesslich im Oelbade bis zur Trockne destillirt. Das Destillat ist hierauf durch Rectification zu reinigen.

Das Aethylenglycol bildet eine farblose, kaum riechende Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups, welche gleichzeitig süsslich und alkoholisch schmeckt. In Wasser und in Alkohol ist das Aethylenglycol in jedem Mengenverhältnisse löslich, weniger löslich ist es in Aether. Dasselbe siedet bei 197 bis 197,5° C. und besitzt bei 0° ein specif. Gewicht von 1,125. Es erstarrt bei starker Kälte krystallinisch, schmilzt jedoch schon bei — 11,5° C. wieder.

Natrium führt das Aethylenglycol je nach der Temperatur in **Mono**-, bezüglich **Dinatriumglycol**: $C^2H^4\begin{cases}ONa\\ OH\end{cases}$, $C^2H^4(ONa)^2$, über. Chlorwasserstoff bildet **Aethylenchlorhydrin**: $C^2H^4\begin{cases}Cl\\ OH\end{cases}$ (Siedep. 130 bis 131° C.). Bei der Oxydation liefert das Aethylenglycol **Glycolsäure**: $\begin{array}{c}CH^2.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}$, und als Endproduct **Oxalsäure**: $\begin{array}{c}CO.OH\\ |\\ CO.OH\end{array}$. Als Zwischenproducte treten hierbei noch **Glyoxal**: $\begin{array}{c}COH\\ |\\ COH\end{array}$, und **Glyoxylsäure**: $\begin{array}{c}COH\\ |\\ CO.OH\end{array}$, auf.

Wird das Aethylenglycol im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, so wird es unter Austritt von Wasser in **Polyäthylenalkohole** (Di-, Tri-, Tetra-, Hexaäthylenalkohole) verwandelt: $O<\begin{array}{l}C^2H^4.OH\\ C^2H^4.OH\end{array}$, **Diäthylenalkohol**; $\begin{array}{l}O<\begin{array}{l}C^2H^4.OH\\ C^2H^4\end{array}\\ O<C^2H^4.OH\end{array}$, **Triäthylenalkohol** etc. Beim Erhitzen mit Chlorzink geht das Aethylenglycol in Acetaldehyd und Crotonaldehyd über.

α-Propylenglycol: CH^3—$CH(OH)$—$CH^2(OH)$, siedet bei 188° C.; **β-Propylenglycol**: $CH^2(OH)$—CH^2—$CH^2(OH)$, bei 216° C.; **α-Butylenglycol**: CH^3—CH^2—$CH(OH)$—$CH^2(OH)$, bei 191° C.; **β-Butylenglycol**: CH^3—$CH(OH)$—CH^2—$CH(OH)$, bei 207° C.; **Isobutylenglycol**: $(CH^3)^2=C(OH)$—$CH^2(OH)$, bei 177° C.; **α-Isoamylenglycol**: $(CH^3)^2=CH$—$CH(OH)$—$CH^2(OH)$, bei 206° C.; **β-Isoamylenglycol**: $(CH^3)^2=C(OH)$—$CH(OH)$—CH^3, bei 177° C. Zu den Hexylenglycolen gehört das **Pinakon** (s. dort).

Isobutylenglycol: $C^4H^8(OH)^2$, bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung; Siedep. 176 bis 178° C.

Ein Glycol der Formel $C^{25}H^{50}(OH)^2$ findet sich als zusammengesetzter Aether im Carnaubawachs. Krystallpulver vom Schmelzp. 103,5° C.

Coccerylglycol: $C^{30}H^{60}(OH)^2$, findet sich als Coccerin (Aether der Coccerinsäure: $C^{31}H^{62}O^3$) im Wachs der Cochenille. Krystallpulver vom Schmelzp. 101 bis 104° C.

3. Dreiatomige Alkohole: $C^nH^{2n-1}(OH)^3$. (Glycerine.)

Von den dreiatomigen Alkoholen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz dreier Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, ableiten*), ist bis jetzt nur einer eingehend untersucht, nämlich das Glycerin: $C^3H^5(OH)^3$, welches aufzufassen ist als Propan: C^3H^8, in dem drei Atome Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt sind. Entsprechend den zweiatomigen Alkoholen (siehe S. 246) sind auch bei den dreiatomigen Alkoholen die Hydroxylgruppen stets an drei verschiedene Kohlenstoffatome vertheilt.

$$\text{Glycerin: } C^3H^5(OH)^3 \text{ oder } \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH. \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}$$

Moleculargewicht: 92.

(In 100 Thln., C: 39,13; H: 8,70; O: 52,17.)

Syn.: *Glycerinum*, Glycerinoxydhydrat, Lipyloxydhydrat, Oelsüss, Scheele'sches Süss.

Geschichtliches. Das Glycerin wurde im Jahre 1799 von Scheele bei der Bereitung des Bleipflasters entdeckt, und als Oelsüss bezeichnet. Den Namen Glycerin (von γλυκύς, süss) erhielt das Oelsüss durch Chevreul, welcher sich eingehend mit dem Studium der Fette beschäftigte. Später ist das Glycerin von Pelouze, Redtenbacher, Berthelot, Reboul, Wurtz und Anderen näher untersucht worden.

Die Entdeckung des Glycerins im Weine ist das Verdienst von Pasteur (1858).

Vorkommen. Das Glycerin findet sich in der Natur nicht im freien Zustande. In Verbindung mit den Säuren der Fettsäure- und Oelsäurereihe bildet das Glycerin, in Gestalt zusammengesetzter Aether, die natürlichen Fette des Pflanzen- und Thierreichs (siehe dort). In geringer Menge entsteht das Glycerin bei der alkoholischen Gährung,

*) Als Trihydroxyderivate lassen sich auch die durch constanten Siedepunkt ausgezeichneten Hydrate einiger einbasischen Säuren auffassen, welche als Orthosäuren bezeichnet werden, z. B. $H—CO.OH + H^2O$ oder $CH(OH)^3$: Orthoameisensäure; $CH^3—CO.OH + H^2O$ oder $CH^3—CH(OH)^3$: Orthoessigsäure (s. dort).

und kommt daher als normaler Bestandtheil im Wein, im Bier und in anderen vergohrenen, nicht destillirten, alkoholhaltigen Getränken vor.

Bildung und Darstellung. Zur Darstellung des Glycerins dienen ausschliesslich die pflanzlichen und thierischen Fette, welche bei der Behandlung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, oder mit Bleioxyd, oder mit gespannten Wasserdämpfen einestheils in Glycerin, anderentheils in Fett- und Oelsäuren, bezüglich deren Salze, zerlegt werden.

Künstlich kann das Glycerin in einer ähnlichen Weise dargestellt werden, wie die ein- und zweiatomigen Alkohole. Zu diesem Behufe führt man das Tribrompropan oder Glyceryltribromid: $C^3H^5Br^3$ (dargestellt durch directe Vereinigung von Allylbromid: C^3H^5Br, mit Brom) durch Erhitzen mit Silberacetat zunächst in Essigsäure-Glycerinäther: $C^3H^5(O \,.\, C^2H^3O)^3$, über und scheidet alsdann daraus das Glycerin mittelst Kaliumhydroxyd ab:

$$\underset{\text{Tribrompropan}}{C^3H^5Br^3} + \underset{\text{Silberacetat}}{3\,C^2H^3AgO^2} = \underset{\text{Essigsäure-Glycerinäther}}{C^3H^5(O \,.\, C^2H^3O)^3} + \underset{\text{Bromsilber}}{3\,AgBr}$$

$$\underset{\text{Essigsäure-Glycerinäther}}{C^3H^5(O \,.\, C^2H^3O)^3} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{3\,KOH} = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{3\,C^2H^3KO^2}$$

Glycerin entsteht ferner bei der vorsichtigen Oxydation des Allylalkohols mit Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung.

Die Hauptmenge des im Handel befindlichen Glycerins wird als Nebenproduct der Stearinkerzenfabrikation gewonnen.

Um den Talg oder das Palmöl (ein talgartiges Fett der Früchte von *Elaïs guineensis*), welche zu diesem Zwecke besonders Verwendung finden, in Glycerin und in Fettsäuren (Stearin-, Palmitin- und Oelsäure) zu zerlegen, erhitzt man dieselben in Destillirblasen mittelst überhitzten Wasserdampfes auf eine Temperatur von 288 bis 315° C. Durch die vereinte Einwirkung des Wasserdampfes und der hohen Temperatur werden die Glycerinäther, aus welchen der Talg und das Palmöl bestehen, einestheils in Glycerin, anderentheils in freie Fettsäuren gespalten und beide Producte mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, z. B.:

$$\underset{\text{Stearinsäure-Glycerinäther}}{C^3H^5(O \,.\, C^{18}H^{35}O)^3} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O} = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Stearinsäure.}}{3\,C^{18}H^{36}O^2}$$

Das auf diese Weise erhaltene Destillat besteht aus wasserhaltigem Glycerin, auf welchem die gebildeten Fettsäuren als feste Masse schwimmen. Letztere findet nach dem Auspressen (zunächst in der Kälte, dann bei etwa 40° C.) directe Verwendung zur Kerzenfabrikation, wogegen das wasserhaltige Glycerin durch Eindampfen concentrirt und dann weiter gereinigt wird.

Die Zerlegung der Fette in Glycerin und Fettsäuren — Verseifung — findet zum Zwecke der Kerzen- und Glycerinfabrikation nicht allein durch gespannten Wasserdampf statt, sondern geschieht häufig unter Mitwirkung von Aetzkalk — Kalkverseifung —, oder von Schwefelsäure — Schwefelsäureverseifung —.

Zur Kalkverseifung werden die zu zerlegenden Fette mit Kalkmilch versetzt (aus 2 bis 4 Proc. Aetzkalk bereitet) und das Gemisch, welches sich in einem verschlossenen Kessel — Autoclaven — befindet, alsdann der Einwirkung von Wasserdampf von 182° C. (= 10 Atmosphären Druck) ausgesetzt. Auf diese Weise resultirt eine etwas kalkhaltige, wässerige Glycerinlösung, auf

welcher die Fettsäuren im freien Zustande, gemengt mit kleinen Mengen ihrer Calciumverbindungen — Kalkseifen — schwimmen. Die hierbei gebildeten Kalkseifen werden durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, die man in einer, dem angewendeten Kalk entsprechenden Menge zusetzt, zerlegt.

Um Talg etc. mittelst der Schwefelsäureverseifung zu zerlegen, erhitzt man denselben, nach Zusatz von 6 bis 12 Proc. Schwefelsäure von 1,840 specif. Gewicht, in verbleiten, mit Rührwerk versehenen Kesseln 15 bis 20 Stunden lang auf 110 bis 115° C. Nach dieser Behandlung mit Schwefelsäure erhitzt man noch längere Zeit mit Wasser, um die gebildeten ätherartigen Schwefelsäureverbindungen wieder zu zersetzen. Die so erhaltenen Fettsäuren werden durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen gereinigt. Die wässerige saure Glycerinlösung wird mit Kalkmilch gesättigt, nach Entfernung des hierdurch gebildeten Calciumsulfats eingedampft und durch Destillation gereinigt.

Bei diesem Verfahren vollziehen sich ausser dem eigentlichen Verseifungsprocesse:

$$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3 + 2H^2O + H^2SO^4 = 3C^{18}H^{36}O^2 + C^3H^5(OH)^2O.SO^3H$$

Stearinsäure-Glycerinäther — Stearinsäure — Glycerinsulfosäure

noch andere Vorgänge indem die Oelsäure durch die Einwirkung der Schwefelsäure und das darauf folgende Kochen mit Wasser zum Theil in Oxystearinsäure: $C^{18}H^{36}O^3$, und diese dann bei der Destillation theilweise in feste Isoölsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, übergeht (siehe Oelsäure). Die Ausbeute an festen Säuren ist in diesem Falle daher grösser, als bei der Hochdruck-Wasserverseifung und der Kalkverseifung.

Nicht unbeträchtliche Mengen von Rohglycerin liefern ferner die bei der Seifenfabrikation gewonnenen Unterlaugen (s. dort), welche zu diesem Zwecke mit Salzsäure neutralisirt, durch Eindampfen concentrirt und durch Auskrystallisirenlassen möglichst von gelösten Salzen befreit werden.

Die Reinigung des auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Rohglycerins*) ist eine verschiedene, je nach dem Grade der Reinheit, welchen das zu erzielende Product als raffinirtes, destillirtes oder krystallisirtes Glycerin erhalten soll.

Behufs Gewinnung von raffinirtem oder gereinigtem Glycerin (*Glycerinum depuratum*) entfernt man die in dem Rohglycerin enthaltenen Salze möglichst durch Ausfällen auf chemischem Wege (Schwefelsäure durch Baryumcarbonat, Kalk durch Oxalsäure etc.), entfärbt alsdann mittelst Knochenkohle und concentrirt schliesslich im Vacuum.

Zur Darstellung von destillirtem oder reinem Glycerin (*Glycerinum purum*) wird das Rohglycerin zunächst bei möglichst niedriger Temperatur bis zum specif. Gewichte 1,15 eingedampft, alsdann mittelst eines durchstreichenden Dampfstromes so lange auf 100 bis 110° erhitzt, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr sauer reagiren, und schliesslich unter fortwährendem Einleiten gespannter Wasserdämpfe bei 175 bis 180° C. der Destillation unterworfen. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende Glycerin wird hierauf in einem System von Condensatoren, welche je mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind, durch fractionirte Abkühlung verdichtet. Hierdurch gelingt es, in dem ersten Condensator nahezu wasserfreies Glycerin zu verdichten, während sich

*) Das Rohglycerin bildet je nach der Concentration ein mehr oder minder dickflüssiges, gelb bis braun gefärbtes Liquidum, welches wechselnde Mengen anorganischer Salze, Fett, Fettsäuren etc. enthält.

in dem folgenden nur Wasser mit wenig Glycerin und schliesslich beinahe reines Wasser ansammelt.

Besitzt das auf diese Weise gewonnene Glycerin noch nicht genügende Reinheit, so wird es in gleicher Weise einer nochmaligen Rectification unterworfen.

Das reinste Glycerin des Handels wird durch Krystallisation des bereits durch Destillation gereinigten Productes gewonnen (*Glycerinum crystallisatum s. purissimum*). Um das Glycerin in den krystallisirten Zustand überzuführen, versetzt man das in Blechgefässen befindliche, möglichst wasserfreie Product bei 0° mit einer Spur krystallisirten Glycerins und überlässt es einige Zeit der Ruhe. Je nach der Concentration und der Reinheit des angewendeten Glycerins erstarrt allmälig die ganze Menge desselben oder nur ein Theil davon. Findet keine weitere Vermehrung der Glycerinkrystalle statt, so werden dieselben aus den Krystallisationsgefässen herausgenommen, zerkleinert, alsdann mittelst der Centrifuge abgeschleudert und schliesslich geschmolzen.

Eigenschaften. Das Glycerin bildet einen farblosen, geruchlosen, dickflüssigen Syrup von rein süssem Geschmacke. Bei rascher Abkühlung krystallisirt das Glycerin nicht, sondern bildet selbst bei — 40° C. nur eine gummiartige Masse. Lässt man es dagegen in genügend entwässertem Zustande längere Zeit bei 0° stehen, so setzt es unter Umständen, die sich nicht immer beliebig hervorrufen lassen, Krystalle ab, welche ihrerseits dann im Stande sind, grössere Mengen von Glycerin bei 0° zur Krystallisation zu bringen (vergl. oben). Die Glycerinkrystalle gehören dem rhombischen Systeme an. An der Luft ziehen dieselben mit grosser Begierde Wasser an und schmelzen allmälig in Folge dessen. Erwärmt, schmelzen die Glycerinkrystalle bei 20 bis 21° und liefern ein flüssiges Glycerin vom specif. Gewichte 1,262. Im feuchten Zustande liegt der Schmelzpunkt der Glycerinkrystalle wesentlich niedriger.

Das specifische Gewicht des flüssigen, gewöhnlichen Glycerins ist (vermuthlich in Folge eines sehr geringen Wassergehaltes und einer hierdurch bedingten Volumcontraction) etwas höher als das des geschmolzenen, wasserfreien Glycerins, es beträgt bei 10° C. 1,270, bei 15° C. 1,267, bei 20° C. 1,264. Der Siedepunkt des Glycerins liegt bei 290° C.; trotzdem verdampft es schon bei 100° C. und selbst noch niedrigereren Temperaturen in merklicher Menge. In offenen Gefässen erhitzt, fängt das wasserfreie Glycerin etwa bei 150° C. Feuer und verbrennt mit blauer, nur wenig leuchtender Flamme.

Im luftleeren oder im luftverdünnten Raume ist das Glycerin unzersetzt destillirbar, im lufterfüllten Raume findet dagegen theilweise Zersetzung statt unter Bildung von Acroleïn: C^3H^4O, und Polyglycerinen. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Glycerin leicht und ohne Zersetzung, namentlich wenn dieselben im gespannten Zustande zur Anwendung kommen.

Mit Wasser und mit Alkohol mischt sich das Glycerin in jedem Mengenverhältnisse, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumbenzin etc. ist es dagegen nicht löslich. Das Lösungsvermögen des

Glycerins ist im Allgemeinen dem des Wassers ähnlich. Bei einigen anorganischen Salzen wird die Zersetzbarkeit derselben durch die Gegenwart von Glycerin beeinflusst; z. B. werden Wismuthverbindungen nicht durch Wasser gefällt, wenn sie zuvor mit Glycerin vermischt sind. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt es, namentlich im wasserfreien Zustande, jedoch nur sehr langsam als Lösungsmittel, etwas rascher bei längerem Erwärmen mit den zu lösenden Körpern. Derartige in der Wärme gesättigte Glycerinlösungen enthalten nach dem Abkühlen von einzelnen Salzen häufig grössere Mengen in Lösung, als von Wasser bei der gleichen Temperatur davon aufgenommen wird. Auch Gase werden von dem Glycerin in reichlicher Menge gelöst, und sind diese Lösungen häufig haltbarer, als die in Wasser, z. B. von SO^2, HCN, H^2S.

Concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit dem Glycerin unter starker Erwärmung und Bildung der einbasischen, leicht zersetzlichen Glycerinschwefelsäure: $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ O\,.\,SO^3H\end{cases}$.

Salpetersäure führt, je nach der Concentration und den obwaltenden Bedingungen das Glycerin in Glycerinaldehyd: $CH^2(OH)-CH(OH)-COH$, in Glycerinsäure: $CH^2(OH)-CH(OH)-CO\,.\,OH$, oder in Salpetersäure-Glycerinäther (Nitroglycerin): $C^3H^5(O\,.\,NO^2)^3$, über (siehe dort).

Beim Einleiten von trockenem Salpetrigsäureanhydrid in abgekühltes Glycerin wird salpetrigsaurer Glycerinäther: $C^3H^5(O\,.\,NO)^3$, gebildet. Letzterer bildet eine farblose, unter dem Hammer nicht explodirende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,291 bei 10° C., die bei 150 bis 154° C. siedet.

Behandelt man das Glycerin mit Chlorwasserstoff, so werden je nach den obwaltenden Bedingungen eine oder zwei Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt und α-Glycerinmonochlorhydrin: $CH^2(OH)-CH(OH)-CH^2Cl$ (Siedepunkt: 213° C.) und α-Glycerindichlorhydrin: $CH^2Cl-CH(OH)-CH^2Cl$ (Siedepunkt: 174° C.) gebildet. Kaliumhydroxyd verwandelt beide Chlorhydrine in Epichlorhydrin: $\underbrace{CH^2-CH}_{O}-CH^2Cl$ (Siedepunkt 118 bis 119° C.). Die mit jenen α-Chlorhydrinen isomeren β-Chlorhydrine werden aus dem Allylalkohol dargestellt, und zwar das β-Glycerinchlorhydrin: $CH^2(OH)-CH\,.\,Cl-CH^2(OH)$, vom Siedepunkt 230° C., durch Addition von unterchloriger Säure; das β-Glycerindichlorhydrin: $CH^2(OH)-CH\,.\,Cl-CH^2\,.\,Cl$, vom Siedepunkt 182 bis 183° C. durch Addition von Chlor. Um auch die dritte Hydroxylgruppe im Glycerin durch Chlor zu ersetzen und letzteres hierdurch in Trichlorhydrin oder Trichlorpropan: $C^3H^5Cl^3$ (Siedepunkt 158° C.) zu verwandeln, ist es erforderlich, das Monochlor- oder Dichlorhydrin der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen.

Bromwasserstoff und Bromphosphor erzeugen aus Glycerin die den Chlorhydrinen entsprechenden Glycerinbromhydrine. Anders ist dagegen die Wirkung von Jodwasserstoff und Jodphosphor, welche, in Folge der Unbeständigkeit der Jodhydrine, je nach den obwaltenden Bedingungen das Glycerin in Isopropyljodid: C^3H^7J, oder in Allyljodid: C^3H^5J, überführen (siehe unter Allyljodid).

Metaphosphorsäure führt das Glycerin in die zweibasische, syrupartige Glycerinphosphorsäure: $C^3H^5\begin{cases}O\,.\,PO^3H^2\\ (OH)^2\end{cases}$, über.

Wird das Glycerin mit wasserentziehenden Agentien, wie mit Phosphorsäureanhydrid, saurem Kaliumsulfat etc., erhitzt, so geht es in Acroleïn: C^3H^4O, über, eine farblose, bei 52° C. siedende Flüssigkeit von stechendem, die Augen und die Nase heftig angreifendem Geruche:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} = \underset{\text{Acroleïn}}{C^3H^4O} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H^2O}$$

Mit den organischen Säuren der Fettsäurereihe bildet das Glycerin beim Erhitzen zusammengesetzte Glycerinäther — Glyceride —, indem unter Abspaltung von Wasser die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Säureradicale ersetzt werden. Die Zahl der durch Säureradicale ersetzten Hydroxylwasserstoffatome ist eine um so grössere, je grösser die auf das Glycerin einwirkende Säuremenge und je höher die Temperatur während der Einwirkung ist. So liefert z. B. die **Essigsäure** beim Erhitzen mit Glycerin Mono-, Di- und Triacetin, je nachdem die Temperatur während der Einwirkung 100°, 200° oder 250° C. beträgt:

$$C^3H^5\begin{cases}O\,.\,C^2H^3O\\OH\\OH\end{cases} \qquad C^3H^5\begin{cases}O\,.\,C^2H^3O\\O\,.\,C^2H^3O\\OH\end{cases} \qquad C^3H^5\begin{cases}O\,.\,C^2H^3O\\O\,.\,C^2H^3O\\O\,.\,C^2H^3O\end{cases}$$

Monoacetin	Diacetin	Triacetin
nicht unzersetzt flüchtig	Siedepunkt 280°	Siedepunkt 268°.

Die Glyceride der kohlenstoffreicheren Fettsäuren, namentlich der Palmitinsäure und der Stearinsäure, sowie die der Oelsäure bilden die Hauptmasse der pflanzlichen und thierischen Fette (siehe dort).

Chlor, in wässerige Glycerinlösung geleitet, bildet, neben anderen Körpern, Glycerinsäure: $CH^2(OH)—CH(OH)—CO\,.\,OH$. Letztere Verbindung entsteht, neben CO^2 und Bromoform, auch beim Erhitzen von Glycerin mit Brom und Wasser. Wird Glycerin mit Brom allein erhitzt, so entstehen HBr, Acroleïn: C^3H^4O, Dibromhydrin: $C^3H^6Br^2O$, und Bromessigsäure: $CH^2Br—CO\,.\,OH$. Beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° C. entstehen H^2S, CO^2, Aethylen: C^2H^4, Allylmercaptan: $C^3H^5\,.\,SH$, und Diallylhexasulfid: $(C^3H^5S^3)^2$.

Natrium wirkt auf vollkommen entwässertes Glycerin in der Kälte nicht ein, erwärmt man aber das Gemisch, so ist die Einwirkung eine so heftige, dass das Glycerin unter Entwickelung von Acroleïn verkohlt. Natriumamalgam verwandelt beim Erwärmen das Glycerin in eine gummiartige Masse, welche beim Uebergiessen mit Alkohol die krystallinische Verbindung $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ONa\end{cases}$ $+ C^2H^5\,.\,OH$ abscheidet, die ihrerseits bei 100° Natriumglycerat: $C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ONa\end{cases}$, als eine weisse, hygroskopische Masse liefert. Die Verbindung $C^3H^5(OH)^2ONa + C^2H^5\,.\,OH$ entsteht auch auf Zusatz von Glycerin zu einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol.

Schmelzendes Aetzkali verwandelt das Glycerin, unter Entwickelung von Wasserstoff, in Kaliumacetat und Kaliumformiat.

Kaliumpermanganat erzeugt in schwach alkalischer Glycerinlösung Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Propionsäure und wenig Tatronsäure, bei starkem Alkaliüberschuss entsteht nur Oxalsäure (siehe S. 218). Silberoxyd bildet in alkalischer Lösung Glycolsäure und Ameisensäure, während Chromsäure, sowie Braunstein und Schwefelsäure das Glycerin zu Kohlensäure und Ameisensäure oxydiren. Quecksilberoxyd erzeugt bei Gegenwart von Barythydrat Glycerinsäure (siehe dort).

Verschiedene Metalloxyde, wie Calcium-, Baryum-, Blei- und Kupferoxyd lösen sich in dem Glycerine auf, und zwar wie es scheint, unter Erzeugung chemischer Verbindungen. Mischt man z. B. 6 ccm verdünntes Glycerin (5 Vol. reines Glycerin, 2 Vol. Wasser) mit 50 g Bleiglätte, so erhält man eine Masse, die schon nach kurzer Zeit eine grosse Festigkeit erlangt und daher als Kitt — Glycerinkitt — verwendet werden kann. Der Erhärtungsprocess beruht auf der Bildung von Bleiglycerid: $C^3H^6Pb . O^3$.

Wird das Glycerin (300 Thle.) mit Chlorcalcium (45 Thle.) der Destillation unterworfen, so wird neben Phenol: $C^6H^5 . OH$, Glycerinäther: $(C^3H^5)^2O^3$, als eine farblose, bei 171 bis 172° C. siedende Flüssigkeit gebildet. Bei der Destillation mit Salmiak in einer Ammoniakatmosphäre entsteht neben andern Körpern, Glycolin: $C^6H^{10}N^2$, eine pyridinartig riechende, bei 155° C. siedende, stark basische Flüssigkeit.

Bleibt eine wässerige Glycerinlösung längere Zeit mit Hefe bei 20 bis 30° C. in Berührung, so bilden sich beträchtliche Mengen von Propionsäure, neben Ameisensäure und Essigsäure. Auch durch Spaltpilze (Familie der Schizomyceten) wird eine wässerige Glycerinlösung (1 : 20) bei Gegenwart von Calciumcarbonat und Ammoniaksalzen bei einer Temperatur von 40° C. in lebhafte Gährung versetzt. Unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff wird hierbei Normalbutylalkohol (s. S. 238) neben Normalbuttersäure, Capronsäure und wahrscheinlich Milchsäure gebildet.

Erkennung. Das Glycerin kennzeichnet sich durch die syrupartige Beschaffenheit, den süssen Geschmack, die Ueberführbarkeit in das stark explosibele Nitroglycerin und die Acroleïnbildung (siehe oben). Borax mit Glycerinlösung befeuchtet oder damit eingedampft und dann in die Flamme gebracht, ruft eine Grünfärbung hervor. Ueber die Glycereïnreaction siehe Phenol.

Anwendung. Das Glycerin findet in Folge seiner Beständigkeit, seiner Eigenschaft nicht zu verdampfen und seines angenehm süssen Geschmackes zu den verschiedenartigsten Zwecken eine ausgedehnte Verwendung. So dient z. B. das Rohglycerin als Zusatz zur Füllung der Gasuhren, zur Schlichte, zur Buchdruckerschwärze; das gereinigte Glycerin zur Herstellung von Nitroglycerin, zum Schmieren von Maschinentheilen, zum Conserviren anatomischer Präparate; das reine Glycerin als Zusatz zu Liqueuren, Punsch, Limonade, Wein, Bier, Mostrich, Schnupftabak etc. Seine Anwendung in der Medicin und in der Kosmetik verdankt das Glycerin der Eigenschaft, die Haut weich und geschmeidig zu erhalten.

Prüfung. Die Reinheit und gute Beschaffenheit des Glycerins, welches zu arzneilichen Zwecken nur in Gestalt des destillirten oder krystallisirten Productes Verwendung finden sollte, ergiebt sich durch folgende Merkmale:

Es sei eine farb- und geruchlose (auch beim Erwärmen im Wasserbade), rein süss, nicht kratzend schmeckende, syrupartige Flüssigkeit, welche, mit 2 Thln. Wasser verdünnt, Lackmuspapier durchaus nicht verändert und beim Erhitzen auf dem Platinbleche keinen Rückstand hinterlässt.

In Wasser, in Alkohol und in einem Gemische aus 3 Thln. Alkohol und 1 Theil Aether sei das Glycerin in jedem Mengenverhältnisse klar löslich: Gummi, Salze etc.

Das specifische Gewicht guten, käuflichen Glycerins sei bei 17,5° C. nicht niedriger als 1,236, entsprechend einem Wassergehalte von 10 Proc ; nach der

Pharm. germ. Ed. III. soll das specifische Gewicht des Glycerins 1,225 bis 1,235 betragen, entsprechend einem Wassergehalte von 10 bis 14 Proc.

Specifische Gewichte wässeriger Glycerinlösungen

nach Strohmer bei 17,5° C.				nach Lenz bei 12 bis 14° C.			
Proc. Glycerin	Specif. Gewicht	Proc. Glycerin	Specif. Gewicht	Proc. Glycerin	Specif. Gewicht	Proc. Glycerin	Specif. Gewicht
100	1,262	74	1,193	100	1,269	50	1,132
99	1,259	73	1,190	98	1,263	48	1,126
98	1,257	72	1,188	96	1,258	46	1,121
97	1,254	71	1,185	94	1,253	44	1,115
96	1,252	70	1,182	92	1,248	42	1,110
95	1,249	69	1,179	90	1,242	40	1,104
94	1,246	68	1,176	88	1,237	38	1,099
93	1,244	67	1,173	86	1,232	36	1,093
92	1,241	66	1,170	84	1,226	34	1,088
91	1,239	65	1,167	82	1,221	32	1,082
90	1,236	64	1,163	80	1,215	30	1,077
89	1,233	63	1,160	78	1,210	28	1,071
88	1,231	62	1,157	76	1,204	26	1,066
87	1,228	61	1,154	74	1,199	24	1,060
86	1,226	60	1,151	72	1,194	22	1,055
85	1,223	59	1,149	70	1,189	20	1,049
84	1,220	58	1,146	68	1,183	18	1,044
83	1,218	57	1,144	66	1,176	16	1,039
82	1,215	56	1,142	64	1,170	14	1,034
81	1,213	55	1,140	62	1,164	12	1,029
80	1,210	54	1,137	60	1,158	10	1,024
79	1,207	53	1,135	58	1,153	8	1,019
78	1,204	52	1,133	56	1,148	6	1,014
77	1,202	51	1,130	54	1,143	4	1,009
76	1,199	50	1,128	52	1,137	2	1,005
75	1,196						

Das mit 5 Thln. destillirten Wassers verdünnte Glycerin werde weder durch Silberlösung: Chlorverbindungen —, noch durch Chlorbaryumlösung: Sulfate —, noch durch Ammoniumoxalat: Calciumverbindungen —, noch durch Chlorcalciumlösung: Oxalsäure — getrübt.

Metalle (Blei). Mit dem drei- bis vierfachen Volumen guten Schwefelwasserstoffwassers vermischt, oder, nach der Verdünnung mit der zwei- bis drei-

fachen Menge Wassers, mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, zeige das Glycerin weder Trübung noch Färbung. Ebensowenig werde es durch Zusatz von Schwefelammonium verändert.

Arsen. 1 ccm Glycerin mit 3 ccm Bettendorf'schem Reagens gemischt, zeige nach einstündigem Stehen keine bräunliche Färbung.

Zucker. Das Glycerin mische sich bei sorgfältiger Abkühlung ohne Gelb- oder Braunfärbung mit einem gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure. Die Anwesenheit von Zucker würde sich in dem Glycerin schon durch das Hinterlassen von Kohle zu erkennen geben, wenn dasselbe behufs Prüfung seiner Flüchtigkeit auf dem Platinbleche erhitzt wird.

Traubenzucker. Erwärmt man reines Glycerin gelinde mit einem gleichen Volum officineller Kalilauge, so erleidet es keine Veränderung, ist das Präparat aber traubenzuckerhaltig, so tritt Gelb- oder Braunfärbung ein, enthält es Ammoniaksalze, so macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. Fügt man in ersterem Falle der alkalischen Mischung etwas Fehling'sche Kupferlösung (siehe unter Traubenzucker) zu und erwärmt noch einige Zeit im Wasserbade, so findet bei Anwesenheit von Traubenzucker eine Abscheidung rothen Kupferoxyduls statt.

Buttersäure. Die Anwesenheit von Buttersäure macht sich in dem Glycerin bemerkbar, einestheils durch die saure Reaction desselben, anderentheils durch den unangenehmen, ranzigen Geruch, welcher hervortritt, wenn das Präparat in einem Reagensglase, besonders nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, im Wasserbade erwärmt wird.

Acroleïn. Behufs Nachweises von Acroleïn, welches als Zersetzungsproduct des Glycerins (vergleiche oben) häufig in letzterem vorhanden ist, mische man dasselbe mit einem gleichen Volum ammoniakalischer Silberlösung (1 g Silbernitrat, 100 g Wasser, einen bis zwei Tropfen Salmiakgeist) und lasse das Gemisch $^1/_4$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es mache sich weder Bräunung noch Schwärzung bemerkbar. Bei längerem Stehen wirkt auch das Glycerin reducirend auf die Silberlösung ein.

Nach der *Pharmacop. germ. Ed. III.* ist die Prüfung des Glycerins auf Acroleïn in folgender Weise auszuführen: 1 ccm Glycerin mit 1 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3 gemischt, wird auf einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Aufwallen, jedoch nicht über 60° C., erhitzt, die Mischung sodann aus der Flamme entfernt und hierauf sofort mit drei Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Innerhalb von fünf Minuten soll sich dann in dieser Mischung weder eine Färbung, noch eine Abscheidung zeigen.

Ueber die Bestimmung des Glycerins im Wein und Bier, sowie in der Seife und den Fetten siehe dort.

Boroglycerid: $C^3H^5 . BO^3$ (?), welches als Antisepticum empfohlen wird, kann erhalten werden durch Erhitzen von 92 Thln. reinen Glycerins auf 150° C. und allmäliges Eintragen von 62 Thln. gepulverter Borsäure. Die Darstellung ist beendet, wenn die Masse nicht mehr an Gewicht verliert und sie sich leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser löst. Die Ausbeute beträgt 100 Thle. einer bernsteinfarbigen, hygroskopischen Masse von glänzendem Bruch, leicht löslich in warmem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (bei 49° C. im Verhältniss von 1 : 5). Durch Zusammenschmelzen dieses festen Boroglycerids mit einer gleichen Gewichtsmenge Glycerin entsteht ein auch in der Kälte flüssiges Liquidum.

Natriumglycerylborat wird erhalten, wenn man ein Gemisch aus 100 Thln. entwässertem, gepulvertem Borax mit 150 Thln. Glycerin so lange

auf etwa 150° C. erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen auf einer Glasplatte zu einer farblosen, durchsichtigen Perle erstarrt. Die Masse ist hierauf auf eine Metallplatte auszugiessen und nach dem Erkalten in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Leicht lösliche, antiseptisch wirkende Masse.

Die Homologen des Glycerins, welche, entsprechend der Synthese des Glycerins, aus den Trihalogensubstitutionsproducten der Ethane dargestellt werden können, bilden syrupartige, süss schmeckende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeiten, z. B. das Butenylglycerin: $C^4H^7(OH)^3$, das Amylglycerin: $C^5H^9(OH)^3$, das Hexylglycerin: $C^6H^{11}(OH)^3$, etc.

4. Vieratomige Alkohole: $C^nH^{2n-2}(OH)^4$.

Von vieratomigen Alkoholen, die sich von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Ersatz von vier Atomen Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ableiten, sind jetzt mehrere bekannt, von denen der Erythrit: $C^4H^6(OH)^4$, der wichtigste ist.

Erythrit: $C^4H^6(OH)^4$ oder $CH^2.OH-CH.OH-CH.OH-CH^2.OH$. (Phycit, Erythroglucin.)

Der Erythrit findet sich als solcher in einer Algenart, *Protococcus vulgaris*. Er entsteht bei der Zersetzung des Erythrins (siehe dort), welches in verschiedenen Flechten vorkommt, mit ätzenden Alkalien oder ätzenden alkalischen Erden. Zur Darstellung des Erythrits extrahirt man die Flechten (*Roccella tinctoria, R. fuciformis, R. Montagneï etc.*) mit verdünnter Kalkmilch und fällt aus der geklärten Lösung das Erythrin mit Salzsäure aus. Der gallertartige Niederschlag wird alsdann ausgewaschen und mit Kalkmilch mehrere Stunden lang gekocht. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird der gelöste Kalk mit CO^2 gefällt, der nach dem Verdampfen verbleibende Syrup mit Sand gemischt und die Masse durch Aether von Orcin befreit. Der wässerige Auszug des Rückstandes wird nach dem Eindampfen mit Alkohol gefällt, der ausgeschiedene Erythrit mit Alkohol gewaschen und aus Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt.

Künstlich wird der Erythrit erhalten aus dem Divinyl: $CH^2=CH-CH=CH^2$. Bei der Einwirkung von Brom addirt dieser, der Reihe der Acetylene angehörende Kohlenwasserstoff zunächst zwei Atome Brom: $C^4H^6Br^2$. Dieses Bromid geht durch Kochen mit Silberacetat in die Verbindung $C^4H^6(C^2H^3O^2)^2$ über, welche leicht von Neuem zwei Atome Brom addirt. Durch abermalige Behandlung letzteren Bromids mit Silberacetat resultirt Essigsäure-Erythritäther $C^4H^6(O.C^2H^3O)^4$, welcher beim Kochen mit Barytwasser in Erythrit übergeht.

Der Erythrit bildet grosse, farblose, quadratische, süss schmeckende Krystalle vom specif. Gewichte 1,449 bis 1,452, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether sind. Er schmilzt bei 126° C. und verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung gegen 300° C. Aetzkali spaltet den Erythrit bei 240 bis 250° C. in Essigsäure und Oxalsäure. Concentrirte Jodwasserstoffsäure führt ihn in das Jodid des secundären Normalbutylalkohols über (siehe S. 239). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 25 bis 30° C. wird inactive Weinsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure von 30 Proc. bei 50 bis 60° C. dagegen ein aldehydartiger Körper, die Erythrose, gebildet, welche mit Phenylhydrazin die bei 166 bis 167° C.

schmelzende Verbindung $C^4H^6O^2(N^2H \cdot C^6H^5)^2$ liefert. Die Erythrose wird auch gebildet, wenn eine alkalische Glycolaldehydlösung 15 Stunden lang bei 0^0 steht. Rauchende Salpetersäure erzeugt explosibelen Nitroerythrit: $C^4H^6(O \cdot NO^2)^4$. Platinmohr führt den Erythrit in wässeriger Lösung in Erythroglucinsäure: $C^3H^4(OH)^3—CO \cdot OH$, über (siehe dort).

Pentaerythrit: $C^5H^8(OH)^4$ oder $C(CH^2 \cdot OH)^4$, entsteht beim ein- bis zweimonatlichen Stehen eines Gemisches von Formaldehyd, Acetaldehyd, Wasser und Aetzkalk. Süss schmeckende, dem quadratischen System angehörende Krystalle, die sich in Wasser 1 : 18 lösen, und bei 250 bis 255^0 C. schmelzen.

Hexylerythrite: $C^6H^{10}(OH)^4$, entstehen in zwei Isomeren bei der Oxydation von Diallyl (siehe S. 131) mit Kaliumpermanganat. Auch Octylerythrite: $C^8H^{14}(OH)^4$, sind bekannt.

5. Fünfatomige Alkohole: $C^nH^{2n-3}(OH)^5$.

a. Adonit: $C^5H^7(OH)^5$, ist zu etwa 4 Proc. in dem mit Blüthen und Samen versehenen Kraute von *Adonis vernalis* enthalten. Derselbe bildet wasserhelle, süss schmeckende Prismen, die sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Adonit schmilzt bei 102^0 C., er ist optisch inactiv, auch bei Gegenwart von Borax. Bei der Oxydation mit Natriumhypobromid geht er in Ribose: $C^5H^{10}O^5$, einen farblosen, süss schmeckenden Syrup über, welcher durch Reduction mit Natriumamalgam wieder Adonit liefert.

b. Arabit: $C^5H^7(OH)^5$, wird bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose gebildet. Kleine farblose, süss schmeckende Nadeln, welche bei 102^0 C. schmelzen und sich leicht in Wasser und siedendem Alkohol lösen. Optisch inactiv; bei Gegenwart von Borax jedoch linksdrehend.

Arabinose: $C^5H^{10}O^5$, Gummizucker, Rechts-Arabinose, entsteht neben Lactose beim Kochen von Kirschgummi oder gewisser Sorten von *Gummi arabicum* (die mit Salpetersäure wenig oder gar keine Schleimsäure liefern) mit verdünnter Schwefelsäure. Zur Darstellung erhitzt man einen Theil Kirschgummi 18 Stunden lang im Wasserbade mit acht Theilen zweiprocentiger Schwefelsäure, neutralisirt dann mit Barytwasser, dampft zum Syrup ein und vermischt den Rückstand mit dem mehrfachen Volum Alkohol von 96 Proc. Nach dem Abdestilliren des Alkohols von der hierdurch erzielten, zuvor filtrirten Lösung wird der hierbei verbleibende dünnflüssige Syrup von Neuem mit Alkohol geschüttelt und die Lösung abermals filtrirt. Die hierdurch gewonnene Lösung liefert nach genügender Concentration, bezüglich beim freiwilligen Verdunsten, Krystalle von Arabinose.

Farblose, bei 160^0 C. schmelzende, süss schmeckende, rhombische Krystalle, welche in Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich sind. Rechtsdrehend: in Lösungen von 10 Proc. $[\alpha]\ D = +104{,}4^0$. Nicht gährungsfähig, reducirt jedoch alkalische Kupfer- und Silberlösung. Liefert mit Salpetersäure Trioxyglutarsäure: $C^5H^8O^7$, bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd dagegen Arabonsäure: $C^5H^{10}O^6$ (Tetraoxyvaleriansäure), bezüglich schwer krystallisirbares Arabonsäureanhydrid: $C^5H^8O^5$. Mit Salzsäure und Phloroglucin erwärmt, liefert Arabinose eine kirschrothe Färbung. Mit Phenylhydrazin liefert sie in essigsaurer Lösung ein bei 160^0 C. schmelzendes, rechtsdrehendes Osazon: $C^5H^8O^3(N^2H \cdot C^6H^5)^2$.

Links-Arabinose: $C^5H^{10}O^5$, entsteht durch Abbau des Traubenzuckers, (siehe Zuckerarten). Rhombische, süss schmeckende Krystalle, deren Verhalten dem der Rechts-Arabinose bis auf das Drehungsvermögen: $[\alpha]D = -104{,}1^0$,

entspricht. Inactive Arabinose entsteht durch Zusammenbringen gleicher Mengen + und — Arabinose. Das Osazon derselben schmilzt bei 163° C.

c. Xylit: $C^5H^7(OH)^5$, durch Reduction der Xylose entstehend, bildet einen farblosen, optisch inactiven Syrup. Xylose: $C^5H^{10}O^5$, Holzzucker, wird erhalten, indem man dem Buchenholze durch Digestion mit Natronlauge von 5 Proc. das Holzgummi entzieht, letzteres durch Salzsäure und Alkohol aus dieser Lösung abscheidet und dann mit verdünnter Schwefelsäure kocht (siehe Arabinose). Auch durch Kochen der Jutefaser mit verdünnter Schwefelsäure wird Xylose erhalten. Die Xylose bildet farblose, süss schmeckende, prismatische Krystalle, welche in dem Verhalten dem der Arabinose sehr ähnlich sind. Sie schmilzt zwischen 140 und 160° C. Schwach rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +19^0$ (Lösung von 10 Proc.). Das Osazon der Xylose: $C^5H^8O^3(N^2H . C^6H^5)^2$, schmilzt bei 160° C.; dasselbe ist linksdrehend.

Adonit, Arabit und Xylit sind als normale Pentaoxypentane zu betrachten, deren Isomerie durch die räumliche Verschiedenheit in der Gruppirung der OH-Gruppen eine Erklärung findet.

d. Rhamnit: $C^6H^9(OH)^5$, durch Reduction der Rhamnose mit Natriumamalgam darstellbar, bildet trikline, bei 121° C. schmelzende Prismen, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Rechtsdrehend.

Pentosen (Pentaglucosen).

Als Pentosen bezeichnet man eine Anzahl süss schmeckender, zuckerähnlicher Körper, die zwar im freien Zustande bisher in der Natur noch nicht beobachtet sind*), aber zu natürlichen, vegetabilischen Producten in naher Beziehung stehen. Sie entstehen aus complicirter zusammengesetzten, zum Theil der Gruppe der Kohlenhydrate angehörenden Stoffen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Hydrolyse). Im Gegensatze zu den Zuckerarten sind die Pentosen durch Hefe nicht gährungsfähig, ebensowenig liefern sie beim Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure Lävulinsäure. Dagegen wird unter letzteren Bedingungen Furfurol: $C^4H^3O . COH$, bezüglich Methylfurfurol: $C^4H^2(CH^3)O . COH$, in reichlicher Menge gebildet. Da diese Furfurole durch Farbenreactionen leicht zu erkennen sind (vergl. Kohlenhydrate) und auch quantitativ bestimmt werden können, so kann die Furfurolreaction als Kennzeichen für die Bildung von Pentosen, bezüglich zur Ermittelung des Gehaltes verschiedener Materialien an pentosebildenden Stoffen (Pentosanen) dienen. Auf diese Weise ist z. B. nachgewiesen, dass aus Holz, Heu, Stroh, Kleie, Biertrābern, Rübenschnitzeln, Jute, humushaltigem Erdboden etc. beim Kochen mit Salzsäure Pentosen gebildet werden. Beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure geben die Pentosen und alle Materialien, welche Pentosen abspalten, eine kirschrothe Färbung. Da die Pentosen die Aldehydgruppe: COH, enthalten, so stellen sie sich in ihrem Gesammtverhalten den Aldehyden zur Seite.

Zu den Pentosen gehören die Arabinose, Xylose und Ribose (siehe oben), als Methylpentosen: $C^5H^9(CH^3)O^5$, sind die Rhamnose und Fucose (siehe dort) anzusehen.

6. Sechsatomige Alkohole: $C^nH^{2n-4}(OH)^6$.

Die in der Natur vorkommenden sechsatomigen Alkohole der Formel $C^nH^{2n-4}(OH)^6$, der Mannit, der Dulcit und der Sorbit leiten sich

*) Ob im menschlichen Harn Pentosen vorkommen, ist noch zweifelhaft.

vom normalen Hexan: C^6H^{14}, durch Ersatz von sechs Wasserstoffatomen, die an je verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, durch Hydroxyl: OH, ab. Die Isomerie dieser Alkohole, welche je vier asymmetrische Kohlenstoffatome ($\overset{\times}{C}$) enthalten: $CH^2.OH—\overset{\times}{C}H.OH—\overset{\times}{C}H.OH—\overset{\times}{C}H.OH—\overset{\times}{C}H.OH—CH^2.OH$, wird durch die räumliche Verschiedenheit in der Gruppirung der OH-Gruppen bedingt.

a. Mannit: $C^6H^8(OH)^6$.

(Rechts-Mannit, Mannazucker. Fraxinin, Primulin, Syringin, Granatin, Triticin *).

Der Mannit kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet vor. Er findet sich z. B.: in den Wurzeln von *Aconitum Napellus*, *Apium graveolens*, *Meum athamanticum*, *Daucus Carota*, *Cyclamen europaeum*, *Scorzonera hispanica*, *Triticum repens*, *Polypodium vulgare*, in der Wurzelrinde von *Punica granatum*, in der Rinde von *Canella alba*, *Fraxinus excelsior*, in dem Splinte von *Larix europaea*, in dem Cambialsafte von *Pinus abies*, in dem ausgeschwitzten Safte der Linden, der Aepfel- und Kirschbäume, in den Blättern von *Syringa vulgaris*, *Ligustrum vulgare*, *Apium graveolens*, in den Oliven, in den Kaffeebohnen, sowie in vielen Schwämmen (namentlich in *Agaricus integer*, *Agaricus muscarius*, *Elaphomyces granulatus*, *Lactarius piperatus*), Algen, Seegräsern etc. Auch im Hundeharn kommt bei Roggenbrotfütterung Mannit vor.

Am reichlichsten kommt der Mannit in dem Safte der Manna-Esche, *Fraxinus ornus*, vor, welcher im eingetrockneten Zustande die käufliche Manna bildet. Die *Manna canellata* enthält 40 bis 60 Proc., die *Manna calabrina* 30 bis 35 Proc. Mannit. Ausser Mannit enthält die Manna Traubenzucker, Pflanzenschleim, Wasser (10 bis 15 Proc.), Aschenbestandtheile (3,5 bis 4 Proc.) und eine geringe Menge einer fluorescirenden Substanz. Die australische Manna (von *Myoporum platycarpum*) enthält sogar bis 90 Proc. Mannit. Die Manna der Bibel ist nicht identisch mit der gewöhnlichen Manna. Sie wird gebildet durch den Stich einer Schildlaus, *Coccus manniparus*, an den zarten Zweigen von *Tamarix gallica v. mannifera*, eines im Orient heimischen Strauches. Letztere Manna besteht aus einem Gemisch von Rohrzucker, Invertzucker und Pflanzenschleim.

Künstlich entsteht der Mannit bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Lävulose und auf Mannose, ebenso durch reducirende Gährungen, wie z. B. bei der schleimigen Gährung, der Buttersäuregährung und bisweilen auch bei der Milchsäuregährung.

Zur Darstellung des Mannits löst man Manna in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich der Mannit in Krystallen aus, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Thierkohle, leicht zu reinigen sind.

*) Der Mannit wurde häufig verkannt und daher mit anderen Namen bezeichnet.

Aus Alkohol krystallisirt der Mannit in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in grossen, durchsichtigen, farblosen Prismen, welche bei 165 bis 166° C. schmelzen und ein specif. Gewicht von 1,489 besitzen. Bei längerem Schmelzen sublimirt ein Theil des Mannits unzersetzt. Er löst sich in 6,5 Thln. Wasser von 16°, leichter noch in siedendem. Kalter Alkohol nimmt nur wenig davon auf, heisser Alkohol löst dagegen reichliche Mengen. Der Geschmack des Mannits ist ein stark süsser. In wässeriger Lösung ist der Mannit optisch inactiv oder doch nur äusserst schwach linksdrehend. Auf Zusatz von Borax wird derselbe jedoch stark rechtsdrehend.

In Berührung mit faulem Käse und Kreide zerfällt der Mannit bei 40°, unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäureanhydrid, in Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure und etwas Aethylalkohol. Schizomyceten zerlegen den Mannit bei Gegenwart von Kreide in Aethylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure. Von Hefe wird der Mannit nicht in Gährung versetzt.

Bleibt der Mannit in wässeriger Lösung längere Zeit mit Platinmohr oder mit Testikelsubstanz in Berührung, so verwandelt er sich zunächst in einen gährungsfähigen, syrupförmigen Zucker, die mit Lävulose identische Mannitose: $C^6H^{12}O^6$, aus welcher durch weitere Einwirkung von Sauerstoff Mannitsäure: $C^6H^{12}O^7$, gebildet wird.

Auch durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat wird zunächst Lävulose gebildet, während bei weiterer Einwirkung Kohlensäure, Ameisensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Erythritsäure entstehen. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Lävulose und rechtsdrehende, schwierig krystallisirende Mannose: $C^6H^{12}O^6$. Alkalische Kupferlösung wird nicht durch Mannit reducirt.

Beim Eintragen in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird der Mannit in Salpetersäure-Mannitäther (Nitromannit, Knallmannit): $C^6H^8(O.NO^2)^6$, übergeführt. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, geht der Mannit in das Jodid des secundären Normalhexylalkohols: $C^6H^{13}J$, über, woraus folgt, dass der Mannit als ein Abkömmling des normalen Hexans zu betrachten ist (siehe S. 263).

Wird der Mannit auf 200° C. erhitzt oder längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, so geht er unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in syrupförmiges Mannitan: $C^6H^{12}O^5$, über.

Durch Destillation des Mannits mit Chlorammonium entsteht eine geringe Menge einer bei 170° siedenden, giftigen Base $C^6H^8N^2$: Mannitin.

Links-Mannit: $C^6H^8(OH)^6$, entsteht durch Reduction von Links-Mannose mit Natriumamalgam. Derselbe ist dem gewöhnlichen Mannit sehr ähnlich, schmilzt jedoch bei 163 bis 164° C. und ist bei Gegenwart von Borax linksdrehend. Inactiver Mannit: $C^6H^8(OH)^6$ (*α*-Acrit), durch Reduction von inactiver Mannose oder von *α*-Acrose mit Natriumamalgam erhalten, schmilzt bei 168° C. Die wässerige Lösung desselben ist auch bei Gegenwart von Borax optisch inactiv.

b. Dulcit: $C^6H^8(OH)^6$.

(Dulcin, Dulcose, Melampyrit, Melampyrin, Evonymit.)

Der Dulcit findet sich, ähnlich wie der Mannit, in zahlreichen Pflanzensäften, z. B. in *Melampyrum nemorosum* und *pratense*, *Scrophularia nodosa*, *Rhinanthus Crista Galli*, *Evonymus europaeus* etc. In bei weitem grösster

Menge kommt der Dulcit vor in der **Dulcitmanna**, einer aus Madagascar kommenden Mannaart unbekannter Abkunft, aus welcher er durch Umkrystallisation aus heiss gesättigter, wässeriger Lösung leicht gewonnen werden kann.

Künstlich wird derselbe gebildet durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker- und auf Lactoselösung (siehe dort).

Der Dulcit bildet grosse, schwach süss schmeckende, farblose, monokline, optisch inactive Krystalle, welche bei 188,5° C. schmelzen und sich bei 14° in 3 Thln. Wasser lösen. Auch bei Gegenwart von Borax ist die wässerige Dulcitlösung inactiv.

Das chemische Verhalten des Dulcits ist dem des damit isomeren Mannits sehr ähnlich. Jodwasserstoffsäure führt ihn ebenfalls in das Jodid des secundären Normalhexylalkohols: $C^6H^{13}J$, über; Salpeter-Schwefelsäure liefert **Salpetersäure-Dulcitäther** (Nitrodulcit): $C^6H^8(O\,.\,NO^2)^6$. Mit Salpetersäure oxydirt, entsteht aus dem Dulcit **Schleimsäure**: $C^4H^4(OH)^4(CO\,.\,OH)^2$. Sehr verdünnte Salpetersäure oder Brom in alkalischer Lösung erzeugen eine der Lactose sehr ähnliche Zuckerart. Auf 200° C. erhitzt, geht der Dulcit in **Dulcitan**: $C^6H^{12}O^5$, über. Alkalische Kupferlösung wird nicht durch Dulcit reducirt. Durch Hefe wird er nicht vergohren.

c. **Sorbit**: $C^6H^8(OH)^6 + \frac{1}{2}H^2O$, findet sich in den Vogelbeeren (Früchten von *Sorbus aucuparia*) und dem daraus bereiteten Weine. Er kommt ferner vor in den Früchten von *Prunus lauro cerasus*, in den Früchten der Rosaceen, z. B. in den Pflaumen, Kirschen, Aepfeln, Birnen, Pfirsichen, Mispeln, in der Melasse etc. Künstlich wird Sorbit erhalten durch Reduction von Traubenzucker, Fruchtzucker (neben Mannit) und Sorbin mit Natriumamalgam. Zur Abscheidung und Kennzeichnung des Sorbits eignet sich die unlösliche Verbindung mit Benzaldehyd: $C^{20}H^{22}O^6$, die beim Schütteln der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Benzaldehyd entsteht und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Rückbildung von Sorbit wieder zerlegt wird.

Der Sorbit bildet kleine, farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, welche im wasserfreien Zustande bei 110 bis 111° C. schmelzen und alkalische Kupferlösung nicht reduciren. Die wässerige Lösung ist schwach linksdrehend, bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend. Jodwasserstoffsäure erzeugt aus Sorbit ebenfalls secundäres Hexyljodid: $C^6H^{13}J$.

d. **Rhamnohexit**: $C^7H^{10}(OH)^6$, durch Reduction von Rhamnose mit Natriumamalgam entstehend, bildet kleine, bei 173° schmelzende, rechtsdrehende Prismen.

Isomere des Mannitans und Dulcitans.

In einigen Pflanzen kommen krystallisirbare Körper vor, welche isomer mit dem Mannitan und Dulcitan sind, die jedoch durch Wasseraufnahme nicht wie diese in Mannit, bezüglich in Dulcit übergeführt werden können. Ihrer chemischen Natur nach zählen diese Isomeren, ebenso wie das Mannitan und Dulcitan, zur Gruppe der mehratomigen Alkohole. Quercit ist als fünfatomiger Alkohol, bezw. fünfatomiges Phenol des Hexahydrobenzols: C^6H^{12}, anzusehen.

a. **Quercit**: $C^6H^{12}O^5$ oder $C^6H^7(OH)^5$ (Eichelzucker). Der Quercit findet sich in den Früchten von *Quercus racemosa*, *Qu. sessiliflora*, *Qu. robur* und anderen Eichenarten.

Behufs Darstellung von Quercit zieht man die gepulverten Eicheln mit Wasser aus, fällt die Gerbsäure mit Kalkmilch und lässt das Filtrat nach Zusatz von Hefe gähren, um den gährungsfähigen Zucker zu zerstören, welcher den Quercit in den Eicheln begleitet. Nach beendigter Gährung und aber-

Uebersicht der wichtigsten Alkohole der Sumpfgasreihe.

Kohlenwasserstoffe	Einatomige Alkohole	Zweiatomige Alkohole Glycole	Dreiatomige Alkohole	Vieratomige Alkohole	Fünfatomige Alkohole	Sechsatomige Alkohole
CH^4 Methan	$CH^3 . OH$ Methylalk.	—	—	—	—	—
C^2H^6 Aethan	$C^2H^5 . OH$ Aethylalk.	$C^2H^4(OH)^2$ Aethylenglyc.	—	—	—	—
C^3H^8 Propan	$C^3H^7 . OH$ Propylalk.	$C^3H^6(OH)^2$ Propylenglyc.	$C^3H^5(OH)^3$ Glycerin	—	—	—
C^4H^{10} Butane	$C^4H^9 . OH$ Butylalk.	$C^4H^8(OH)^2$ Butylenglyc.	—	$C^4H^6(OH)^4$ Erythrit	—	—
C^5H^{12} Pentane	$C^5H^{11} . OH$ Pentylalk.	$C^5H^{10}(OH)^2$ Pentylenglyc.	—	$C^5H^8(OH)^4$ Pentaerythrit	$C^5H^7(OH)^5$ Adonit, Arabit, Xylit	—
C^6H^{14} Hexane	$C^6H^{13} . OH$ Hexylalk.	$C^6H^{12}(OH)^2$ Hexylenglyc.	—	—		$C^6H^8(OH)^6$ Mannit, Dulcit Sorbit
C^7H^{16} Heptane	$C^7H^{15} . OH$ Heptylalk.	—	—	—	—	$C^7H^{10}(OH)^6$ Rhamnohexit
C^8H^{18} Octane	$C^8H^{17} . OH$ Octylalk.	$C^8H^{16}(OH)^2$ Octylenglyc.	—	—	—	
C^9H^{20} Nonane	$C^9H^{19} . OH$ Nonylalk.	—	—	—	—	—
$C^{10}H^{22}$ Decane	$C^{10}H^{21} . OH$ Decatylal.	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$C^{16}H^{34}$ Hekdecane	$C^{16}H^{33} . OH$ Cetylalk.	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$C^{27}H^{56}$ Cerylw.	$C^{27}H^{55} . OH$ Cerylalk.	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
$C^{30}H^{62}$ Melissylw.	$C^{30}H^{61} . OH$ Melissylal.	$C^{30}H^{60}(OH)^2$ Coccerylglyc.	—	—	—	—

maliger Filtration dampft man die Flüssigkeit zum Syrup ein und krystallisirt die nach einiger Zeit sich ausscheidenden Krystalle aus heissem, verdünntem Alkohol um.

Der Quercit bildet farblose, süss schmeckende, monokline Krystalle, welche bei 235° schmelzen und sich in 8 bis 10 Theilen kalten Wassers lösen. Seine Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.

In seinem Verhalten gegen Agentien charakterisirt sich der Quercit als ein zu den aromatischen Körpern in naher Beziehung stehender fünfatomiger Alkohol, bezw. fünfatomiges Phenol. Mit Braunstein und Schwefelsäure liefert er Chinon, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Benzol, Phenol, Chinon und Hexan. Mit Salpetersäure oxydirt, entsteht Schleimsäure und Trioxyglutarsäure.

b. Pinit: $C^6H^{12}O^5$, findet sich in dem Cambialsafte der Nadelhölzer, sowie besonders reichlich in dem Harze der californischen Fichte, *Pinus lambertiana*, woraus er durch Lösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, Aetherzusatz bis zur beginnenden Trübung und längeres Stehenlassen der so erzielten Lösung gewonnen wird.

Der Pinit bildet farblose, zu Warzen vereinigte, süss schmeckende, rechtsdrehende Krystalle, welche sehr leicht in Wasser löslich sind und über 150° C. schmelzen.

Nach Maquenne kommt dem Pinit aus *Pinus lambertiana* die Formel $C^7H^{14}O^6$ zu, und ist derselbe als Methyl-Inosit: $C^6H^5 . CH^3(OH)^6$, aufzufassen. Er schmilzt bei 186° C. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure geht er in rechtsdrehenden Inosit über. Mit diesem Pinit: $C^7H^{14}O^6$, sind identisch der Sennit oder Cathartomannit der Sennesblätter und der Matezit oder Bornesit einiger Kautschukarten.

c. Isodulcit: $C^6H^{12}O^5 + H^2O$, Rhamnose, entsteht bei der Spaltung des Quercitrins, des Xanthorhamnins, des Sophorins, des Hesperidins, des Naringins, des Datiscins und des Rutins (siehe dort), durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren.

Der Isodulcit bildet farblose, leicht lösliche, süss schmeckende Krystalle, welche bei 93 bis 94° schmelzen und alkalische Kupferlösung reduciren. In wässeriger Lösung ist der Isodulcit rechtsdrehend, in alkoholischer Lösung linksdrehend. Bei 100° verliert der Isodulcit ein Molecül Krystallwasser und verwandelt sich in eine amorphe Masse (Isodulcitan). Der Isodulcit verbindet sich mit Phenylhydrazin zu der bei 159° C. schmelzenden Verbindung $C^6H^{12}O^4(N^2H-C^6H^5)$.

Durch Oxydation mit Bromwasser geht der Isodulcit in Tetraoxycapronsäure: $C^6H^{12}O^6$, durch Salpetersäure in Trioxyglutarsäure: $C^5H^8O^7$, über. Mit Salzsäure destillirt, entsteht Methylfurfurol: $C^6H^6O^2$. Isodulcit ist nicht gährungsfähig.

d. Fucose: $C^6H^{12}O^5$, durch Erwärmen von Seetang mit verdünnter Schwefelsäure darstellbar, bildet kleine, stark linksdrehende Nadeln, welche alkalische Kupferlösung reduciren. Mit Phenylhydrazin verbindet sich Fucose zu dem bei 170° C. schmelzenden Hydrazon: $C^6H^{12}O^4(N^2H-C^6H^5)$. Mit Salzsäure destillirt, entsteht Methylfurfurol: $C^6H^6O^2$. Mit Phloroglucin und Salzsäure erhitzt, tritt nur Gelbfärbung ein.

7. Sieben- und mehratomige Alkohole.

Von diesen Alkoholen ist bisher nur der siebenatomige Perseït: $C^7H^9(OH)^7$, in der Natur aufgefunden, durch synthetischen Aufbau sind dagegen mehrere

derselben, unter Benutzung des Traubenzuckers (Glucose) und der damit isomeren Mannose als Ausgangsmaterial, dargestellt worden (siehe Zuckerarten), z. B. Glucoheptit: $C^7H^9(OH)^7$, Schmelzp. 127 bis 128° C.; Glucooctit: $C^8H^{10}(OH)^8$, Schmelzp. 141° C.; Gluconpremi: $C^9H^{11}(OH)^9$, Schmelzp. 194° C.; Mannoheptit: $C^7H^9(OH)^7$, identisch mit Perseït; Mannooctit: $C^8H^{10}(OH)^8$, Schmelzp. 258° C.

Perseït: $C^7H^9(OH)^7$, kommt in den Früchten, Samen und Blättern von *Laurus persea* vor. Feine, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, süss schmeckende Nadeln, die bei 184° C. schmelzen. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv, wird jedoch auf Zusatz von Borax rechtsdrehend. Alkalische Kupferlösung wird nicht reducirt. Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure entsteht Mannoheptose: $C^7H^{14}O^7$, die durch Reduction mit Natriumamalgam wieder in Perseït: $C^7H^{16}O^7$, übergeht. Bei der Oxydation mit Bromwasser entstehen Traubenzucker und Fruchtzucker.

In naher Beziehung zu den sechsatomigen Alkoholen, besonders zum Mannit, steht die Gruppe der Kohlehydrate.

---

d) Mercaptane oder Thioalkohole.

Als Mercaptane oder Thioalkohole bezeichnet man eine Gruppe schwefelhaltiger Verbindungen, welche in unmittelbarster Beziehung zu den Alkoholen stehen. Sie sind aufzufassen als Alkohole, in denen der Sauerstoff der vorhandenen Hydroxylgruppen durch Schwefel ersetzt ist, oder als Kohlenwasserstoffe, in welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die Hydrosulfylgruppe: SH, vertreten sind, z. B.:

$C^2H^5 . OH$	$C^2H^5 . SH$	$C^2H^4(OH)^2$	$C^2H^4(SH)^2$
Aethylalkohol	Aethylmercaptan	Aethylenglycol	Aethylenmercaptan.

Je nach der Anzahl der in den Mercaptanen vorhandenen Hydrosulfylgruppen: SH, unterscheidet man, ähnlich wie bei den Alkoholen, zwischen ein- und mehratomigen Mercaptanen.

Die Mercaptane werden gebildet bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf die Bromüre oder Jodüre der Alkoholradicale, z. B.:

$$C^2H^5Br + KSH = C^2H^5 . SH + KBr$$

Bromäthyl, Kaliumsulfhydrat, Aethylmercaptan, Bromkalium.

Die einatomigen Mercaptane entstehen besonders leicht bei der Destillation concentrirter wässeriger Lösungen von Kaliumsulfhydrat und ätherschwefelsauren Salzen, z. B.:

$$C^2H^5KSO^4 + KSH = C^2H^5 . SH + K^2SO^4$$

Aethylschwefelsaures Kalium, Kaliumsulfhydrat, Aethylmercaptan, Schwefelsaures Kalium.

Weniger glatt entstehen die Mercaptane durch Destillation der Alkohole mit Phosphorpentasulfid, z. B.:

$$5\,C^2H^5 . OH + P^2S^5 = 5\,C^2H^5 . SH + P^2O^5$$

Aethylalkohol, Aethylmercaptan.

Spuren von Mercaptan entstehen beim Kochen von Kohl, Teltower Rüben und Spargel mit Wasser und finden sich auch im Harn nach dem Genuss dieser Gemüse. Auch beim Schmelzen der Eiweisskörper mit Kalihydrat, ebenso bei der Fäulniss derselben, werden geringe Mengen von Mercaptanen gebildet.

Die Mercaptane oder Thioalkohole sind meist unzersetzt destillirbare, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeiten von höchst unangenehmem, knoblauchartigem Geruche. Sie besitzen den Charakter schwacher Säuren, indem das Wasserstoffatom der Hydrosulfylgruppe: SH, leicht durch Metall ersetzt werden kann, und zwar nicht nur wie bei den Alkoholen durch Kalium oder Natrium (siehe S. 168), sondern besonders leicht durch Quecksilber, Blei, Silber, Kupfer. Wegen der grossen Leichtigkeit, mit welcher besonders Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid von den Thioalkoholen gebunden wird, hat man dieselben als „Mercaptane" (von *mercurio aptum*) bezeichnet. Die Metallderivate der Mercaptane werden Mercaptide genannt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 . S \\ C^2H^5 . S \end{matrix}\right\} Hg \qquad\qquad C^2H^5 . SHgCl$$

Quecksilbermercaptid — Chlorquecksilbermercaptid.

Bei der Oxydation, besonders mit Salpetersäure, liefern die Mercaptane Sulfonsäuren, indem die Gruppe SH durch Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff in die einwerthige Sulfonsäuregruppe: $SO^3H = S\begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$ (mit OH), übergeht, z. B.:

$$CH^3—CH^2—SH + 2HNO^3 = CH^3—CH^2—SO^3H + 2NO + H^2O$$

Aethylmercaptan — Aethylsulfonsäure.

Diese Sulfonsäuren sind isomer mit den Aetherschwefligsäuren (siehe dort), von denen sie sich jedoch durch die directe Bindung des Schwefels an Kohlenstoff unterscheiden.

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt aus den Mercaptanen keine den Aetherschwefelsäuren entsprechende Verbindungen, sondern bildet Disulfide, z. B. $(C^2H^5)^2S^2$. In letztere gehen sie bisweilen auch schon durch Oxydation an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, sowie durch Einwirkung von Jod auf ihre Natriumsalze über.

Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Mercaptane zu Mercaptalen, bezw. Mercaptolen (siehe unten).

Methylmercaptan: $CH^3 . SH$, ist in geringer Menge in den menschlichen Darmgasen, in den Excrementen, sowie in dem Harn nach Genuss von Spargel enthalten. Es entsteht ferner bei der Fäulniss von Leim und Eiweiss. Es siedet bei 20° C. Aethylmercaptan: $C^2H^5 . SH$, siedet bei 36° C. und besitzt bei 20° C. ein specif. Gewicht von 0,839.

Sulfonal: $C^7H^{16}S^2O^4$.

Diäthylsulfon-Dimethyl-Methan.

Unter der Bezeichnung „Sulfonal" findet ein von Baumann entdeckter, von Karst arzneilich geprüfter Mercaptanabkömmling als Schlaf- und Beruhigungsmittel Anwendung.

Die Mercaptane vereinigen sich, wie bereits erwähnt, mit Aldehyden unter Austritt von Wasser zu Mercaptalen, mit Ketonen zu Mercaptolen, z. B.:

$$CH^3—COH + 2C^2H^5 . SH = CH^3—CH<\begin{matrix} S . C^2H^5 \\ S . C^2H^5 \end{matrix} + H^2O$$

Aldehyd — Mercaptan — Mercaptal

$$CH^3{-}CO{-}CH^3 + 2\,C^2H^5 . SH = \underset{S . C^2H^5 \quad S . C^2H^5}{CH^3{-}C{-}CH^3} + H^2O$$

Aceton Mercaptan Mercaptol.

Zur Darstellung des Aceton-Diäthylmercaptols wird ein Gemisch aus zwei Theilen Mercaptan und einem Theil Aceton mit trockenem Salzsäuregas gesätttigt. Schon nach kurzer Einwirkung tritt eine Trübung der Mischung ein, schliesslich scheidet sich dieselbe in zwei Schichten, von denen die obere aus Mercaptol, die untere aus dem gebildeten Wasser besteht. Nach der Trennung wird das Mercaptol mit Wasser und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das Aceton-Diäthylmercaptol bildet eine farblose, stark lichtbrechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Zur Ueberführung in Sulfonal wird letzteres Mercaptol mit fünfprocentiger Kaliumpermanganatlösung, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, geschüttelt, bis keine Entfärbung mehr eintritt, hierauf im Wasserbade erwärmt, die Mischung heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} S . C^2H^5 \\ S . C^2H^5 \end{array} \\ | \\ CH^3 \end{array} + 4\,O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} SO^2 . C^2H^5 \\ SO^2 . C^2H^5 \end{array} \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Aceton-Diäthylmercaptol Sulfonal.

Die **Mercaptole** lassen sich auch leicht unter Vermeidung der Darstellung und Isolirung der Mercaptane gewinnen, wenn man alkylunterschwefligsaure Salze mit Salzsäure bei Gegenwart von Aceton behandelt. Die hierbei durch Spaltung gebildeten Mercaptane vereinigen sich im Momente der Entstehung sofort zu den weniger unangenehm riechenden Mercaptolen:

a) $C^2H^5NaS^2O^3 + H^2O = C^2H^5 . SH + NaHSO^4;$

b) $2\,C^2H^5 . SH + CH^3{-}CO{-}CH^3 \rightleftharpoons CH^3{-}C(S . C^2H^5)^2{-}CH^3 + H^2O.$

Aceton Mercaptol.

26 Thle. äthylunterschwefligsaures Natrium, dargestellt durch Einwirkung von C^2H^5Cl oder C^2H^5Br auf eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, werden zu diesem Zwecke mit 5 Thln. Aceton und etwa 50 Thln. alkoholischer Salzsäure versetzt, und die Mischung mehrere Stunden lang in einem geschlossenen Kessel stehen gelassen oder mässig erwärmt. Zu dieser alkoholischen, etwa 70 Proc. der theoretischen Menge an Mercaptol enthaltenden Lösung setzt man so lange Wasser, bis alles Mercaptol als Oel ausgeschieden ist, welches dann direct mit Kaliumpermanganat zu Sulfonal oxydirt wird.

Das Sulfonal bildet farblose, dicke, prismatische Krystalle ohne Geruch, welche bei 125,5° C. schmelzen und gegen 300° C. unter geringer Zersetzung sieden. Es löst sich in 500 Thln. kalten und in 15 Thln. siedenden Wassers, sowie bei 15° C. in 133 Thln. Aether und in 65 Thln. Alkohol. 2 Thle. siedender Alkohol lösen einen Theil Sulfonal.

Die Lösungen des Sulfonals reagiren neutral und sind geschmacklos (für manche Personen jedoch schwach bitter schmeckend). Gegen Agentien ist das Sulfonal sehr beständig. Kalte concentrirte Schwefelsäure, kochende starke Salpetersäure, Brom, kochende Aetzkalilösungen sind ohne Einwirkung. Mit einer gleichen Menge Cyankalium gemischt und die Mischung in einem trockenen Reagensglase erhitzt, entwickelt das Sulfonal penetranten Mercaptangeruch; der Rückstand liefert Rhodanreaction. Mit etwas Kohlepulver im Reagensglase erhitzt, liefert das Sulfonal Mercaptangeruch und sauer reagirende Dämpfe von Ameisensäure, Essigsäure und schwefliger Säure.

Prüfung. Die Reinheit des Sulfonals ergiebt sich durch die äussere Beschaffenheit: trockene, farb- und geruchlose Krystalle —, den Schmelzpunkt: $125,5^0$ —, die Flüchtigkeit und die neutrale Reaction seiner Lösungen.

Trional: $\begin{matrix}CH^3\\ C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO^2 . C^2H^5\\ SO^2 . C^2H^5\end{matrix}$, aus Methyl-Aethylketon und Aethylmercaptan, entsprechend dem Sulfonal dargestellt, bildet farblose, geruchlose, glänzende Krystalltafeln, die bei 76^0 C. schmelzen und sich in 320 Thln. kalten Wassers, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen.

Tetronal: $\begin{matrix}C^2H^5\\ C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO^2 . C^2H^5\\ SO^2 . C^2H^5\end{matrix}$, aus Diäthylketon und Aethylmercaptan, entsprechend dem Sulfonal dargestellt, bildet farb- und geruchlose, glänzende Krystallblätter, die bei 89^0 C. schmelzen und sich in 450 Thln. kalten Wassers, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen.

Trional und Tetronal sind an Stelle von Sulfonal arzneilich angewendet

---

e) Aether.

Mit dem Namen „Aether“ bezeichnet man eine Gruppe meist sehr flüchtiger, leichtentzündlicher Körper, welche aufzufassen sind als Verbindungen zweier einwerthiger Alkoholradicale mit einem Atom Sauerstoff, oder als einatomige Alkohole, deren Hydroxylwasserstoff durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3\\ |\\ O\\ |\\ CH^3\end{matrix} \qquad C^2H^5 . OH \qquad C^2H^5 . O . C^2H^5$$

Methyläther — Aethylalkohol — Aethyläther.

Die Aether lassen sich auch als die Oxyde der Alkoholradicale oder als Anhydride der einatomigen Alkohole (2 Mol. Alkohol minus 1 Mol. H^2O) auffassen.

Sind die beiden Alkoholradicale, welche in den Aethern durch Sauerstoff mit einander verbunden sind, die gleichen, so bezeichnet man einen solchen Aether als einen einfachen, sind dieselben verschiedene, so wird der Aether ein gemischter genannt, z. B.:

Einfache Aether		Gemischte Aether	
CH^3 — O — CH^3	C^2H^5 — O — C^2H^5	CH^3 — O — C^2H^5	C^2H^5 — O — C^5H^{11}
Methyläther	Aethyläther	Methyl-Aethyläther	Aethyl-Amyläther.

Bildung und Darstellung der Aether. Zur Darstellung der Aether dienen folgende Methoden:

1. Einwirkung von Silberoxyd auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale, z. B.:

$2\,CH^3J$	+	Ag^2O	=	$CH^3.O.CH^3$	+	$2\,AgJ$
Jodmethyl		Silberoxyd		Methyläther		Jodsilber.

2. Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf die Natriumverbindungen der Alkohole (die Ethylate oder Alkylate), z. B.:

C^2H^5J	+	$C^2H^5.ONa$	=	$C^2H^5.O.C^2H^5$	+	NaJ
Jodäthyl		Natriumäthylat		Aethyläther		Jodnatrium.

Wird das Natriumäthylat, wie im vorstehenden Beispiele, durch die Jodverbindung des gleichen Alkoholradicales zersetzt, so ist der entstehende Aether ein einfacher, ist letzteres dagegen ein verschiedenes, so wird ein gemischter Aether gebildet, z. B.:

$C^5H^{11}J$	+	$C^2H^5.ONa$	=	$C^5H^{11}.O.C^2H^5$	+	NaJ
Jodamyl		Natriumäthylat		Amyl-Aethyläther		Jodnatrium.

3. Die am häufigsten angewendete Methode der Darstellung der einfachen Aether besteht darin, dass man den betreffenden Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und dann von dem gleichen Alkohol zu der siedenden Flüssigkeit so viel zufliessen lässt, als von letzterer abdestillirt. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf den betreffenden Alkohol entsteht zunächst eine Aetherschwefelsäure, welche sich ihrerseits bei erhöhter Temperatur mit dem zufliessenden Alkohol zu einem Aether und zu Schwefelsäure umsetzt, z. B.:

$C^2H^5.OH$	+	H^2SO^4	=	$C^2H^5.HSO^4$	+	H^2O
Aethylalkohol		Schwefelsäure		Aethylschwefelsäure		Wasser
$C^2H^5.HSO^4$	+	$C^2H^5.OH$	=	$C^2H^5.O.C^2H^5$	+	H^2SO^4
Aethylschwefelsäure		Aethylalkohol		Aethyläther		Schwefelsäure.

Die Aether sind neutral reagirende, in Wasser wenig lösliche, sehr beständige Verbindungen, deren Siedepunkte wesentlich niedriger liegen, als die der entsprechenden Alkohole. Ammoniak, Aetzalkalien, Natrium, verdünnte Säuren, Phosphorsäureanhydrid etc. wirken nicht darauf ein. Auch gegen Oxydationsmittel erweisen sie sich im Allgemeinen widerstandsfähiger als die Alkohole. Durch Erhitzen mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, werden die Aether in Alkohole zurückverwandelt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure liefern sie dieselben Producte wie die entsprechenden Alkohole. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehen Alkylchloride, z. B.:

$$(C^2H^5)^2O + PCl^5 = 2\,C^2H^5.Cl + POCl^3.$$

Bei der Sättigung mit Jodwasserstoff bei 0° liefern die Aether Jodalkyl und Alkohol, und zwar entsteht bei gemischten Aethern stets das Jodid des kohlenstoffärmeren Alkoholradicales, z. B.:

$$C^2H^5.O.CH^3 + HJ = C^2H^5.OH + CH^3J.$$

Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure werden beide Alkoholradicale in Jodalkyle übergeführt. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt in der Wärme Alkylschwefelsäuren. Sonstige Eigenschaften s. Aethyläther.

Zu den einfachen Aethern der allgemeinen Formel $C^nH^{2n+1}.O.C^nH^{2n+1}$ zählen:

Methyläther	$CH^3.O.CH^3$
Aethyläther	$C^2H^5.O.C^2H^5$
Propyläther	$C^3H^7.O.C^3H^7$
Butyläther	$C^4H^9.O.C^4H^9$

Amyläther . . . . $C^5H^{11} . O . C^5H^{11}$

— —

— —

Cetyläther . . . . $C^{16}H^{33} . O . C^{16}H^{33}$

Der Methyläther: $CH^3 . O . CH^3$, welcher metamer mit dem Aethylalkohol: $C^2H^5 . OH$, ist, bildet sich bei der Destillation eines Gemisches von Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure. Zur Darstellung desselben erhitzt man in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben ein Gemisch aus 1,3 Thln. Methylalkohol und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure und leitet das entweichende Gas durch Natronlauge. Farbloses, ätherartig riechendes, bei -21^0 C. verdichtbares Gas vom specif. Gewichte 1,617 (Luft = 1). Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure 600 Vol. des Gases.

Der Methyl-Aethyläther: $CH^3 . O . C^2H^5$, siedet bei $+11^0$. Derselbe wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumäthylat oder von Jodäthyl auf Natriummethylat in äquivalenten Mengen gewonnen. Die hierbei entwickelten Dämpfe sind zunächst durch verdünnte Natronlauge von 15^0 C., dann durch ein Chlorcalciumrohr und endlich in ein durch Kältemischung stark abgekühltes Gefäss zu leiten. Von Richardson als Anästheticum empfohlen.

Aethyläther: $C^2H^5 . O . C^2H^5$.

Moleculargewicht: 74.

(In 100 Thln., C: 64,87; H: 13,51; O: 21,62.)

Syn.: *Aether, Aether sulfuricus, Naphta vitrioli*, Aether, Schwefeläther.

Geschichtliches. Der Aethyläther, gewöhnlich schlechtweg Aether genannt, ist zuerst von Valerius Cordus im Jahre 1540 als *Oleum vitrioli dulce* durch Destillation gleicher Volume Alkohol und Schwefelsäure dargestellt worden. Diese Entdeckung blieb jedoch unbeachtet und wurde daher der Aether im Jahre 1730 von Neuem durch Apotheker Frobenius in London entdeckt.

Da man den Aether als umgewandelte Schwefelsäure betrachtete, so bezeichnete man ihn, zur Unterscheidung von anderen Aetherarten, als Schwefeläther oder *Aether sulfuricus*. Val. Rose zeigte im Jahre 1800, dass der Aether keinen Schwefel enthalte. Die Zusammensetzung, die Eigenschaften und die Bildung dieser Verbindung studirten besonders Saussure, Boullay, Dumas, Mitscherlich, Liebig und Andere. Die heutigen Ansichten über die Bildung des Aethers sind hauptsächlich durch Williamson im Jahre 1851 begründet worden.

Darstellung. Die Darstellung des im Handel befindlichen Aethyläthers geschieht gegenwärtig ausschliesslich in chemischen Fabriken nach dem unter 3. im Vorstehenden beschriebenen Verfahren. Zu diesem Zwecke erhitzt man in einer bleiernen oder verbleiten, mit guter Kühlvorrichtung versehenen Destillirblase ein Gemisch aus 9 Gew.-Thln. concentrirtester Schwefelsäure und 5 Gew.-Thln. Alkohol von 96 Proc. zum Sieden (etwa auf 140 bis 145^0 C.) und lässt alsdann vermittelst eines Bleirohres, welches in die siedende Flüssigkeit eintaucht, derartig Alkohol in die Destillirblase einfliessen, dass das Sieden nicht unterbrochen wird.

Wie bereits oben erwähnt, bildet sich beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure zunächst Aethylschwefelsäure und Wasser:

I. $C^2H^5 . OH + H^2SO^4 = C^2H^5 . HSO^4 + H^2O$
Aethylalkohol Schwefelsäure Aethylschwefelsäure Wasser.

Der Process vollendet sich jedoch nicht vollständig im Sinne obiger Gleichung, sondern es bleibt stets eine gewisse Menge Schwefelsäure und Alkohol unverändert. Erwärmt man daher das Gemisch, so geht zunächst Wasser und ein Theil des unveränderten Alkohols über, bis bei etwa 140 bis 145°, dem Siedepunkte des Gemisches, die Aethylschwefelsäure auf den noch vorhandenen Alkohol unter Bildung von Aethyläther und Regeneration von Schwefelsäure einwirkt:

II. $C^2H^5 . HSO^4 + C^2H^5 . OH = C^2H^5 . O . C^2H^5 + H^2SO^4$
Aethylschwefelsäure Aethylalkohol Aethyläther Schwefelsäure.

Letzterer Process verläuft so lange, als noch unveränderter Alkohol in der siedenden Flüssigkeit vorhanden ist. Beginnt es an Alkohol zu mangeln, so zersetzt sich die Aethylschwefelsäure in Aethylen und Schwefelsäure:

$$C^2H^5 . HSO^4 = H^2SO^4 + C^2H^4$$
Aethylschwefelsäure Schwefelsäure Aethylen.

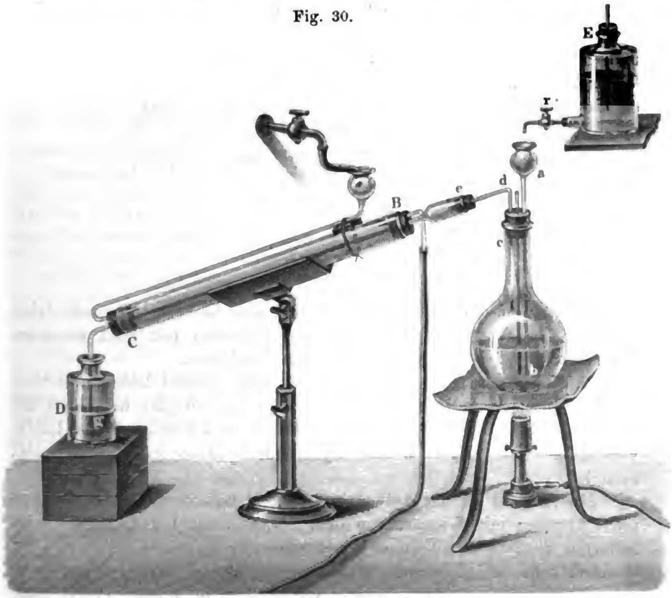
Da bei dem Aetherbildungsprocesse die Schwefelsäure regenerirt wird und in der Destillirblase verbleibt, so kann dieselbe zur Erzeugung neuer Aethermengen dienen, wenn man in dem Maasse, wie der gebildete Aether abdestillirt, Alkohol zu der stets siedenden Flüssigkeit zufliessen lässt. Letzterer wird alsdann von der regenerirten Schwefelsäure nach Gleichung I wieder in Aethylschwefelsäure verwandelt, die ihrerseits dann nach Gleichung II mit unverändertem Alkohol abermals Aether liefert. Hierdurch erklärt es sich, dass eine verhältnissmässig kleine Menge Schwefelsäure im Stande ist, ein grosses Quantum Alkohol in Aether zu verwandeln. Der Aetherbildungsprocess würde sich sogar bis ins Unendliche fortsetzen, wenn nicht einestheils die Schwefelsäure durch den zunehmenden Wassergehalt an ihrer ätherificirenden Kraft einbüsste, und anderentheils secundäre Processe der Aetherbildung eine Grenze zögen. Trotzdem vermögen im Grossbetriebe 600 kg Schwefelsäure von 1,840 specif. Gewicht in 40 Tagen 40 000 kg Alkohol von 96 Proc. zu ätherificiren.

Mangelt es während der Aetherdarstellung an Alkohol, oder steigt die Temperatur während derselben über 145° C., oder wird schliesslich die Schwefelsäure zu wasserhaltig, so entsteht neben Schwefligsäure- und Kohlensäureanhydrid, Aethylen, welches durch Polymerisation zum Theil in festes Aetherin (Schmelzpunkt 110° C., Siedepunkt 260° C.) und in flüssiges Aetherol, beide von der Formel: $(C^2H^4)^n$, übergeht. Neben letzteren Körpern gehen mit dem Aether bei dessen Darstellung auch kleine Mengen von Schwefligsäure-Aethyläther: $(C^2H^5)^2SO^3$, und von Schwefelsäure-Aethyläther: $(C^2H^5)^2SO^4$, über. Ein Gemisch aus letzteren Aethern mit Aetherin und Aetherol, sowie mit ketonartigen Verbindungen, bezeichnete man früher als schweres Weinöl.

Das nach vorstehenden Angaben erhaltene Destillat trennt sich in der Ruhe in eine untere, wässerige, nur wenig Aether enthaltende Schicht, und in eine obere, welche aus wasser- und alkoholhaltigem Aethyläther besteht, dem kleine Mengen von schwefliger Säure, und unter Umständen auch von Aetherin, Aetherol und Aethern der schwefligen Säure und der Schwefelsäure beigemengt sind. Zur weiteren Reinigung schüttelt man den von dem Wasser abgehobenen Aether mit Kalkmilch, um hierdurch die schweflige Säure zu binden, die Aether der schwefligen Säure und der Schwefelsäure zu zerlegen und den Alkohol grösstentheils zu entfernen. Die vollständige Entfernung des Alkohols aus dem Aether geschieht durch wiederholtes Schütteln desselben mit kleinen Quantitäten Wasser, die Befreiung von Wasser durch mehrtägiges Behandeln mit zerkleinertem Chlorcalcium und schliessliche Rectification aus dem Wasserbade.

Da bei der Befreiung des Aethyläthers von Alkohol durch wiederholtes Schütteln mit Wasser stets nicht unerhebliche Mengen Aether mit in Lösung gehen, so pflegt man bei der fabrikmässigen Darstellung des Aethers in folgender Weise den Alkohol davon zu trennen: Der durch Schütteln mit Kalkmilch von freier Säure etc. befreite Aether wird aus einer kupfernen Blase im Wasserbade der Destillation unterworfen, und die entweichenden Dämpfe werden in continuirlichen, auf dem Principe der fractionirten Destillation beruhenden Colonnenapparaten (vergl. S. 187) condensirt. Die auf diese Weise von Alkohol

Fig. 30.



befreiten Aetherdämpfe werden, nach ihrem Austritt aus dem Colonnenapparate, alsdann durch besondere Kühlvorrichtung verdichtet.

Soll der Aether für wissenschaftliche Zwecke vollkommen von jeder Spur Wasser befreit werden, so ist derselbe nach der Entfernung des Alkohols und dem Trocknen mit Chlorcalcium mit etwas blankem Natrium zu versetzen und schliesslich nach mehrtägiger Berührung damit im Wasserbade zu rectificiren.

Um Aethyläther im Kleinen darzustellen, bedient man sich des durch Fig. 30 veranschaulichten, dem Fabrikbetriebe nachgebildeten Apparates. Das Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure wird in einem Kolben erhitzt, der durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Die eine Oeffnung desselben enthält das zum Kühler führende Abzugsrohr *d*, die zweite ein bis in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer *t* und die dritte ein bis fast auf den Boden des Kolbens reichendes Trichterrohr *ab*, durch welches der Alkohol aus dem Reservoir *E* während des Processes langsam zufliesst.

Die Aetherbildung aus Alkohol erfolgt nicht allein durch die Einwirkung von Schwefelsäure, sondern auch andere anorganische, wenig flüchtige Säuren, wie z. B. Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, wirken in ganz ähnlicher Weise. Auch einige Halogenverbindungen und Sulfate verschiedener Metalle, z. B. des Zinks, Zinns, Quecksilbers, Aluminiums, Eisens etc. sind im Stande, kleine Mengen von Aethyläther zu bilden, wenn sie mit Alkohol erhitzt werden. Diese Salze zerfallen hierbei in basische Verbindungen und freie Säuren, welche ihrerseits dann, ähnlich wie die Schwefelsäure, ätherificirend auf den Alkohol wirken.

Eigenschaften. Der Aethyläther ist ein farbloses, dünnflüssiges, lichtbrechendes Liquidum von eigenartigem, durchdringendem Geruche und brennendem Geschmacke. Der Aether verdampft unter starker Wärmeentziehung. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, bewirkt er eine Abkühlung bis weit unter 0°. Er siedet bei 34,9° C. Die Spannung des Aetherdampfes beträgt bei:

— 20°	=	67,0 mm
0°	=	182,3 „
10°	=	286,5 „
20°	=	434,8 „
30°	=	637,0 „
50°	=	1268,0 „
100°	=	4920,4 „

Der Dampf des Aethers ist, ebenso wie dieser selbst, sehr leicht entzündlich; er brennt mit leuchtender Flamme; mit Luft vermengt, veranlasst er bei der Entzündung heftige Explosion.

Das specifische Gewicht des Aetherdampfes beträgt 2,585 (Luft = 1), das des flüssigen Aethers bei 0° 0,736; bei 12,5° 0,723; bei 15° 0,720; bei 20° 0,716. Bei — 99° C. bleibt der Aether noch flüssig. Bei — 129° C. verwandelt er sich in eine weisse, krystallinische Masse, die bei — 117,4° C. schmilzt.

Mit Alkohol ist der Aether in jedem Mengenverhältnisse mischbar, nicht dagegen mit Wasser, von dem 10 Thle. nur 1 Thl. Aether lösen. Schüttelt man gleiche Volume Wasser und Aether, so scheidet sich das Gemisch beim ruhigen Stehen schnell wieder in zwei Schichten, von denen die untere eine gesättigte Lösung von Aether in Wasser (1 : 10), die obere eine gesättigte Lösung von Wasser in Aether (1 : 36) ist.

Schwefel und Phosphor lösen sich nur wenig in Aether, dagegen werden Brom, Jod, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Platinchlorid, Ammoniak und viele andere anorganische Verbindungen reichlich davon gelöst. Auch für zahlreiche organische Stoffe, wie z. B. für die meisten Harze, die Fette, die fetten Oele, das Paraffin, das Wachs, viele Alkaloide etc., ist der Aether ein gutes Lösungsmittel.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich der Aethyläther widerstandsfähiger als der Aethylalkohol, jedoch werden geringe Mengen davon durch den Sauerstoff der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zu Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure oxydirt. In Folge dieser Oxydation nimmt der Aethyläther allmälig eine schwach

saure Reaction an, wenn er längere Zeit in Luft enthaltenden Flaschen aufbewahrt wird. Schneller vollzieht sich die Oxydation bei erhöhter Temperatur und bei Anwesenheit von Platinschwamm.

Schwefelsäureanhydrid wird von wasserfreiem Aether begierig absorbirt unter Bildung von Aethylschwefelsäure: $C^2H^5 . HSO^4$, Schwefelsäure-Aethyläther: $(C^2H^5)^2SO^4$, und Aethionsäure: $\begin{matrix} CH^2 . O . SO^3H \\ | \\ CH^2 . SO^3H \end{matrix}$, einer zweibasischen, leicht in Schwefelsäure und Isäthionsäure: $\begin{matrix} CH^2 . OH \\ | \\ CH^2 . SO^3H \end{matrix}$, zerfallenden Säure. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim Erwärmen auf den Aethyläther ein und führt ihn in ein Gemisch von Aethylschwefelsäure: $C^2H^5 . HSO^4$, und Isoäthionsäure: $\begin{matrix} CH^2 . OH \\ | \\ CH^2 . SO^3H \end{matrix}$, einer einbasischen, zerfliessliche Nadeln bildenden Säure über (vergl. S. 191).

Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen auf Aethyläther ein; unter lebhafter Entwickelung rother Dämpfe werden dabei Essigsäure, Oxalsäure, Salpetrigsäure-Aethyläther: $C^2H^5 . O . NO$, Kohlensäure etc. gebildet. Auch Chromsäure, sowie Platinmohr wirken oxydirend auf Aether ein unter Bildung von Essigsäure und anderen Körpern.

Sättigt man den Aethyläther mit Chlorwasserstoffgas und unterwirft die Lösung alsdann der Destillation, so werden reichliche Mengen von Chloräthyl: C^2H^5Cl, gebildet. In analoger Weise wirken auch Bromwasserstoff und Jodwasserstoff.

Chlor wirkt im Lichte mit ausserordentlicher Heftigkeit auf Aethyläther ein. Mässigt man die Einwirkung durch Abschluss des Lichtes und durch sorgfältige Abkühlung, so entstehen Substitutionsproducte, indem ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Chlor ersetzt wird. Der Monochloräthyläther: C^4H^9ClO, siedet bei 97,5° C., der Dichloräthyläther: $C^4H^8Cl^2O$, bei 142° C.

Eine Lösung von Brom in wasserfreiem Aethyläther erstarrt beim starken Abkühlen zu einer rothen, leicht zersetzbaren, krystallinischen Verbindung von der Formel $(C^4H^{10}O)^2Br^6$.

Bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes mittelst einer glühenden Platinspirale werden Kohlensäureanhydrid, Wasser, Acetaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure und Hexaoxymethylenhyperoxyd: $(CH^2O)^6O^3 + 3H^2O$, gebildet. Letztere Verbindung krystallisirt in rhombischen, bei 51° C. schmelzenden Prismen, deren Lösung einige Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds, z. B. Abscheidung von Jod aus Jodkaliumlösung, zeigt.

Kalium und Natrium wirken nicht auf wasserfreien Aether ein. Aetzkalilösung führt bei Gegenwart von Luft den Aethyläther allmälig in Kaliumacetat über.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser wird der Aethyläther in Aethylalkohol verwandelt. Beim Leiten des Aetherdampfes durch ein glühendes Rohr findet vollständige Zersetzung desselben statt, indem neben Aldehyd und Wasser, Acetylen, Aethylen, Sumpfgas und andere Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Aehnlich, wie der Aethylalkohol, vermag auch der Aethyläther sich mit verschiedenen Metallchloriden und Metallbromiden, wie z. B. mit Zinnchlorid, Antimonchlorid, Aluminiumbromid etc., zu krystallinischen Verbindungen zu vereinigen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

A u f b e w a h r u n g. Wegen der grossen Flüchtigkeit und der Feuergefährlichkeit des Aethers ist sowohl bei der Aufbewahrung desselben, als auch bei dem Hantiren damit grosse Vorsicht anzuwenden. Man vermeide sorgfältig die Annäherung brennender Körper und bewahre ihn an einem kühlen, gesonderten Orte in starkwandigen, gut verschlossenen Gefässen im Dunkeln auf.

A n w e n d u n g. Der Aethyläther findet als Anästheticum arzneiliche Anwendung, da das Einathmen seines Dampfes Bewusstlosigkeit und Empfindungslosigkeit hervorruft. Sonst wird der Aether besonders als Lösungsmittel, z. B. von Dinitrocellulose, Alkaloiden etc., benutzt. Eine Mischung aus 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. und 1 Thl. Aether findet als A e t h e r w e i n g e i s t, H o f f m a n n'sche Tropfen oder *Spiritus aethereus* arzneiliche Anwendung.

Fig. 31.



Der im Handel vorkommende Aethyläther besitzt, je nachdem er geringe Mengen von Wasser und von Alkohol enthält oder nicht, ein höheres oder niedrigeres specifisches Gewicht.

Der nach der *Pharmacop. germ. Ed. III.* o f f i c i n e l l e A e t h e r ist ein absoluter, er besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,720.

P r ü f u n g. Die gute Beschaffenheit des officinellen Aethers ergiebt sich, ausser durch das specifische Gewicht, noch durch folgende Kennzeichen:

Der Aether sei vollständig farblos und verflüchtige sich rasch bei gewöhnlicher Temperatur, ohne einen Rückstand zu hinterlassen (Uhrglas).

N e u t r a l e R e a c t i o n. Mit einem gleichen Volum sehr verdünnter, empfindlicher, blauer Lackmuslösung geschüttelt, verursache der Aether keine Rothfärbung. Die Prüfung des Aethers mit blauem Lackmuspapier ist von geringerer Empfindlichkeit, es sei denn, dass man den noch etwa 0,1 ccm betragenden Verdunstungsrückstand von 5 ccm Aether damit prüft. Zur Entfernung des Säuregehaltes versetze man den Aether mit wenig Aetzkalkpulver (1 : 100), lasse einen bis zwei Tage stehen und rectificire im Wasserbade.

F u s e l ö l. Giesst man einige Gramm Aether auf einen Bausch Watte und lässt ihn bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so verbleibe kein fremdartiger, fuseliger Geruch.

W a s s e r. Der officinelle Aether von 0,720 specif. Gewicht bei 15° C. enthält kaum Spuren von Wasser, macht daher frisch geglühtes Kaliumcarbonat nicht feucht, wenn letzteres längere Zeit damit in Berührung bleibt. Empfindlicher noch als das Kaliumcarbonat ist zur Prüfung auf Wasser das gepulverte Tannin, welches, mit wasserhaltigem Aether geschüttelt, alsbald syrupartig wird.

Vollkommen entwässerter, rein weisser Kupfervitriol färbt sich in wasserhaltigem Aether mehr oder minder stark bläulich.

A l k o h o l. Der officinelle Aether enthält sehr geringe Spuren von Alkohol. Ist der Alkoholgehalt des Aethers ein beträchtlicherer, so wird sich dies einestheils durch ein höheres specifisches Gewicht, anderentheils durch eine grössere Löslichkeit in Wasser anzeigen. Schüttelt man 10 Volume Aether bei 15° C. mit

10 Volumen Wasser, so zeigt sich bei normalem Aether, nach der Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten, die untere, wässerige Schicht nur um 1 Vol. vermehrt, enthält der Aether dagegen mehr als Spuren Alkohol, so ist die Zunahme der wässerigen Schicht eine viel beträchtlichere. Zur Ausführung dieser Prüfung bedient man sich eines graduirten Rohres von beistehender Gestalt (Fig. 31 a. v. S.). Man füllt zu diesem Zwecke das Röhrchen mittelst einer kleinen Spritzflasche zunächst so weit mit Wasser von 15° C., dass der tiefste Punkt des Wasserniveaus mit dem Theilstriche 0 zusammenfällt, füllt alsdann den Raum vom Theilstriche 0 bis 10 in gleicher Weise mit dem zu prüfenden Aether, verschliesst das Rohr mit einem Korke, schüttelt kräftig durch einander und überlässt schliesslich das Gemisch der Ruhe. Die Zunahme der unteren, wässerigen Schicht, am tiefsten Punkte des Wasserniveaus abgelesen, beträgt bei gutem Aether nur einen Theilstrich.

Vinylalkohol etc. Festes Kalihydrat werde von Aether innerhalb einer Stunde nicht gelb gefärbt, ebensowenig färbe sich Jodkaliumlösung (1 : 10), wenn sie mit Aether in einem mit Glasstopfen verschlossenen, möglichst angefüllten Gefässe geschüttelt wird, innerhalb einer Stunde gelb. Diese, das Kalihydrat und die Jodkaliumlösung gelb färbende Verunreinigung [$(CH^2O)^6O^3$, siehe S. 277, H^2O^2, Vinylalkohol: $C^2H^3 . OH$, Vinyläther (?)], wird durch Schütteln des Aethers mit festem Kalihydrat oder mit Kalilauge und darauf folgendes Rectificiren entfernt. Bei längerer Aufbewahrung nimmt jedoch auch der in letzterer Weise gereinigte Aether wieder die Eigenschaft an, aus Jodkaliumlösung Jod abzuscheiden. Ueber das Vorkommen von Vinylalkohol im Aether siehe Vinylalkohol.

Die kohlenstoffreicheren Aether haben bis jetzt keine praktische Verwendung gefunden. Dieselben sind meist farblose, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeiten, welche in ihren Eigenschaften mehr oder minder dem Aethyläther gleichen.

Der Normal-Propyläther: $CH^3—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH^3$, siedet bei 90° C.; der Isopropyläther: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH.O.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, bei 69° C.; der Normal-Butyläther: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH^2—CH^3$, bei 140 bis 141° C.; der Isobutyläther: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH^2.O.CH^2—CH\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, bei 122° C.; der Isoamyläther: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH^2—CH^2.O.CH^2—CH^2—CH\!<\!\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, bei 173° C.

Der Cetyläther: $(C^{16}H^{33})^2O$, bildet glänzende Blättchen, die bei 55° C. schmelzen und etwa bei 300° C. unter geringer Zersetzung sieden.

Sulfäther oder Thioäther.

Als Sulfäther oder Thioäther bezeichnet man eine Gruppe schwefelhaltiger Verbindungen, welche aufzufassen sind als Aether, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, z. B.:

$$\begin{matrix}C^2H^5\\|\\O\\|\\C^2H^5\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}C^2H^5\\|\\S\\|\\C^2H^5\end{matrix}$$

Aethyläther Thioäthyläther.

Dieselben sind farblose, mit Wasser nicht mischbare, höchst unangenehm knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, welche sich direct mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid, den Jodüren der einwerthigen Alkoholradicale und mit zwei Atomen der Halogene verbinden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure nehmen sie, je nach der Concentration der Säure, ein oder zwei Atome Sauerstoff auf und gehen hierdurch in dickflüssige, leicht lösliche Oxyde, [z. B. $(C^2H^5)^2SO$], bezüglich in krystallisirbare Sulfone [z. B. $(C^2H^5)^2SO^2$] über.

Die Thioäther entstehen bei der Einwirkung der Jodüre der einwerthigen Alkoholradicale auf eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium, z. B.:

$$2\,C^2H^5J + K^2S = (C^2H^5)^2S + 2\,KJ.$$

Thioäther entstehen ferner durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze mit wässeriger Einfach-Schwefelkaliumlösung, durch Einwirkung der Jodalkyle auf die Natriumverbindungen der Mercaptane, sowie durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid: P^2S^5, auf die Aether.

Methylsulfid: $(CH^3)^2S$, siedet bei 37,5° C.; specif. Gewicht 0,845 bei 21° C. Aethylsulfid: $(C^2H^5)^2S$, siedet bei 91 bis 92° C.; specif. Gewicht 0,837 bei 20° C. Isoamylsulfid: $(C^5H^{11})^2S$, siedet bei 216° C.; specif. Gewicht 0,843 bei 20° C.

Trimethylsulfinjodid: $(CH^3)^2S \,.\, CH^3J$, durch directe Vereinigung von $(CH^3)^2S$ und CH^3J darstellbar, bildet farblose Prismen, das daraus durch Ag^2O darstellbare Trimethylsulfinhydroxyd: $(CH^3)^2S \,.\, CH^3 \,.\, OH$, ein stark alkalisches, öliges Liquidum. Triäthylsulfinjodid: $(C^2H^5)^2S \,.\, C^2H^5J$, bildet rhombische Tafeln, das Triäthylsulfinhydroxyd: $(C^2H^5)^2S \,.\, C^2H^5 \,.\, OH$, zerfliessliche, stark basische Krystalle.

Dimethylsulfon: $(CH^3)^2SO^2$, schmilzt bei 109° C. und siedet bei 238° C. Diäthylsulfon: $(C^2H^5)^2SO^2$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 72° C. schmelzende, sublimirbare Tafeln.

Die Sulfone können auch als die zusammengesetzten Aether der im freien Zustande wenig beständigen Sulfinsäuren betrachtet werden. Letztere enthalten die einwerthige Sulfingruppe: SO—OH. Durch Aufnahme von Sauerstoff gehen sie leicht in die Sulfonsäuren (siehe S. 269) über.

$CH^3—SO—OH$	$CH^3—SO—OCH^3$
Methylsulfinsäure	Dimethylsulfon.

Die Sulfinsäuren bilden die ersten Oxydationsproducte der Mercaptane. Ihre Natriumsalze entstehen bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die trockenen Natriummercaptide:

$$C^2H^5—SNa + O^2 = C^2H^5—SO—ONa,$$

die Zinkverbindungen durch Einwirkung von SO^2 auf die Zinkalkyle:

$$2\,SO^2 + (C^2H^5)^2Zn = (C^2H^5 \,.\, SO^2)^2\,Zn.$$

Durch Jodalkyl werden die Natriumsalze der Sulfinsäuren in Sulfone verwandelt.

Alkylpolysulfide entstehen als knoblauchartig riechende, ölige Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Jodalkylen auf eine alkoholische Lösung von Alkalipolysulfid, z. B.:

$$2\,C^2H^5J + K^2S^2 = (C^2H^5)^2S^2 + 2\,KJ.$$

f) Aldehyde.

1. Einfache Aldehyde: $C^nH^{2n}O$ oder $C^nH^{2n+1}.COH$.

Die einfachen Aldehyde (auch schlechtweg Aldehyde genannt) sind Verbindungen, welche in der Mitte stehen zwischen den primären einatomigen Alkoholen und den einbasischen organischen Säuren, welche letzteren entsprechen.

Wird ein primärer einatomiger Alkohol vorsichtig der Oxydation unterworfen, so entsteht, wie bereits S. 169 erörtert, als erstes Oxydationsproduct ein einfacher Aldehyd, indem zwei Atome Wasserstoff in Gestalt von Wasser austreten, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}} + O = \underset{\text{Acetaldehyd.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ COH \end{array}} + H^2O.$$

Bei weiterer Oxydation gehen die einfachen Aldehyde durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in einbasische organische Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalte über, z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ COH \end{array}} + O = \underset{\text{Essigsäure.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array}}$$

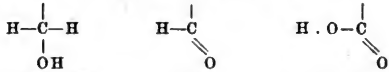
Die einfachen Aldehyde enthalten somit als intermediäre Oxydationsproducte der primären Alkohole zwei Atome Wasserstoff weniger als die entsprechenden Alkohole — daher der Name Aldehyd, zusammengezogen aus *Alcohol dehydrogenatus* — und ein Atom Sauerstoff weniger als die correspondirenden Säuren.

Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher die einfachen Aldehyde durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in einbasische organische Säuren übergehen, lassen sie sich auch durch Zufuhr zweier Atome Wasserstoff wieder in die entsprechenden primären einatomigen Alkohole zurückverwandeln. Zu letzterem Zwecke ist es nur nöthig, die Aldehyde mit nascirendem Wasserstoff zu behandeln, z. B.:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ COH \end{array}} + 2H = \underset{\text{Aethylalkohol.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}}$$

Es kann somit die einwerthige Gruppe $CH^2.OH$, welche die primären Alkohole charakterisirt, leicht durch Oxydation in die ebenfalls einwerthige, die Aldehyde kennzeichnende Gruppe COH, „die Aldehydgruppe“ übergeführt, und letztere, durch weitere Sauerstoffaufnahme,

in die einwerthige, die organischen Säuren kennzeichnende Gruppe CO.OH, „die Carboxylgruppe", verwandelt werden:



$$—CH^2 . OH \qquad —COH \qquad —CO . OH.$$

Da die einwerthige Gruppe COH für die Aldehyde charakteristisch ist, so kann man die einfachen Aldehyde auch auffassen als Kohlenwasserstoffe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Aldehydgruppe COH ersetzt ist (siehe unten Doppelaldehyde).

Bildung und Darstellung. Ausser durch vorsichtige Oxydation der primären einatomigen Alkohole, lassen sich die einfachen Aldehyde noch darstellen:

1. Durch trockene Destillation eines innigen Gemenges der Calciumsalze einbasischer Säuren mit ameisensaurem Calcium, z. B.:

$$(CH^3—CO . O)^2Ca + (H—CO . O)^2Ca = 2CH^3—COH + 2CaCO^3$$

Essigsaures Calcium — Ameisensaures Calcium — Acetaldehyd — Kohlensaures Calcium.

Zur Darstellung der kohlenstoffreicheren Aldehyde wendet man zweckmässig die Baryumsalze an Stelle der Calciumsalze und Destillation im luftverdünnten Raume an.

2. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch aus den entsprechenden einbasischen Säuren mit deren Anhydriden oder mit deren Chloriden, z. B.:

$$CH^3—COCl + 2H = CH^3—COH + HCl$$

Acetylchlorid — Acetaldehyd

$$\begin{matrix} CH^3—CO \\ CH^3—CO \end{matrix}{>}O + 4H = 2CH^3—COH + H^2O$$

Essigsäureanhydrid — Acetaldehyd.

3. Werden die Dihalogensubstitutionsproducte der Ethane, welche die beiden Halogenatome an ein Kohlenstoffatom, und zwar an ein endständiges, gebunden enthalten, mit Wasser und Bleioxyd erhitzt, so liefern dieselben nicht Glycole (vergl. S. 247), sondern Aldehyde, z. B.:

$$CH^3—CHCl^2 + H^2O = CH^3—COH + 2HCl$$

Aethylidenchlorid — Acetaldehyd.

Sind die beiden Halogenatome mittelständig an ein Kohlenstoffatom gebunden, so entstehen unter obigen Bedingungen Ketone.

Eigenschaften. Die einfachen Aldehyde sind meist farblose, stechend riechende Flüssigkeiten, welche schon bei Berührung mit der atmosphärischen Luft langsam in die entsprechenden Säuren übergehen. Schneller erfolgt diese Oxydation bei Anwesenheit von Körpern, welche leicht Sauerstoff abgeben. Bringt man die einfachen Aldehyde mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat (siehe S. 207) zusammen, so scheidet sich aus letzterer schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, metallisches Silber aus, während das Ammoniumsalz er dem Aldehyd entsprechenden Säure in Lösung bleibt. Ist der an-

gewendete einfache Aldehyd in Wasser löslich, so scheidet sich das Silber in Gestalt eines zusammenhängenden, fest an den Gefässwandungen haftenden Spiegels aus — Silberspiegel —.

Schüttelt man die einfachen Aldehyde mit gesättigten wässerigen Lösungen von sauren Alkalisulfiten, so vereinigen sie sich mit letzteren zu krystallinischen Doppelverbindungen, den aldehydschwefligsauren Salzen, z. B.:

$$CH^3\text{—}COH + NaHSO^3 = \begin{array}{l} CH^3\text{—}CH\,.\,OH \\ \quad\;\;| \\ \quad\;\; O\,.\,SO^2Na \end{array}$$

Acetaldehyd	Saures Natrium-sulfit	Aldehydschwefligsaures Natrium.

Die meisten einfachen Aldehyde besitzen, wenn man Ammoniak in die ätherische Lösung derselben einleitet, das Vermögen, sich mit einem Molecül Ammoniak: NH^3, direct, unter starker Wärmeentwickelung, zu krystallinischen Verbindungen, den Aldehydammoniaken, zu verbinden, z. B.:

$$CH^3\text{—}COH + NH^3 = \begin{array}{l} CH^3\text{—}CH\,.\,OH \\ \quad\;\;| \\ \quad\;\; NH^2 \end{array}$$

Acetaldehyd	Ammoniak	Acetaldehydammoniak.

Durch verdünnte Säuren werden die Aldehydammoniake wieder in ihre Componenten zerlegt.

Mit Hydroxylamin verbinden sich die Aldehyde unter Wasserabspaltung zu sogenannten „Aldoximen“, z. B.:

$$CH^3\text{—}COH + NH^2.OH = H^2O + CH^3\text{—}CH = N.OH$$

Acetaldehyd — Hydroxylamin — Acetaldoxim.

Die Aldoxime entstehen leicht, wenn man auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wässerige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat (½ Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit einwirken lässt. Die Aldoxime, welche den bezüglichen Lösungen durch Schütteln mit Aether entzogen werden, bilden farblose, meist unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von schwachem Geruch. Sie tragen den Charakter schwacher Säuren und lösen sich in Folge dessen in Aetzalkalien. Beim Kochen mit Säuren werden sie wieder in Hydroxylamin und Aldehyd gespalten. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid gehen sie meist, unter Wasseraustritt, in Nitrile über. Nascirender Wasserstoff führt sie in primäre Amine über.

In ähnlicher Weise verbinden sich die Aldehyde auch mit Phenylhydrazin zu „Phenylhydrazonen“, öligen, zum Theil auch krystallisirbaren Verbindungen, z. B.:

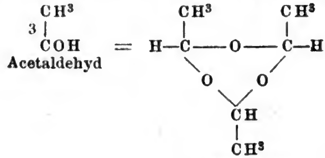
$$CH^3\text{—}COH + C^6H^5.NH\text{—}NH^2 = H^2O + CH^3\text{—}CH{=}N\text{—}NH.C^6H^5$$

Acetaldehyd — Phenylhydrazin — Aethylidenphenylhydrazon.

Die Aldehyde besitzen überhaupt die Fähigkeit, sich leicht mit anderen Körpern zu verbinden, indem das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe mit zwei Atomen Wasserstoff jener Körper als Wasser austritt (vergl. Acetal, Crotonsäure, Zimmtaldehyd): Aldehydcondensationen.

Mit Cyanwasserstoff verbinden sich die Aldehyde zu Nitrilen der Alkoholsäuren (siehe dort). Phosphorpentachlorid führt die Aldehyde in unsymmetrische Dichlorethane über (vergl. Aethylidenchlorid S. 158).

Eine weitere, den einfachen Aldehyden ziemlich allgemein zukommende Eigenschaft ist ihre leichte Umwandlung in polymere Modificationen. Die Moleculargrösse der einfachen Aldehyde wird bei der Polymerisation meist verdreifacht, indem die einzelnen Molecüle hierbei durch die Affinitäten der Sauerstoffatome zusammengehalten werden, z. B.:



Paracetaldehyd.

Durch Einwirkung von Aetzalkalien verwandeln sich viele einfache Aldehyde in eigenthümliche, ihrer Zusammensetzung nach nicht näher bekannte, harzartige Verbindungen — Aldehydharze —.

Alkoholische Kalilauge wirkt auf einige Aldehyde derartig ein, dass ein Theil zu der entsprechenden Säure oxydirt, ein anderer Theil zu einem zweiatomigen Alkohol von doppelter Kohlenstoffatomanzahl reducirt wird; so entsteht z. B. aus Isobuttersäurealdehyd: C^4H^8O, Isobuttersäure: $C^4H^8O^2$, und das Glycol: $C^8H^{16}(OH)^2$ (vergl. S. 248).

Zur Erkennung der Aldehyde dient das Verhalten derselben gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen saure Alkalisulfite (siehe oben), gegen fuchsinschweflige Säure und gegen Diazobenzosulfosäure. Erstere Reaction besteht darin, dass sich eine durch überschüssige schweflige Säure entfärbte wässerige Fuchsinlösung beim Schütteln mit Aldehyden in der Kälte rothviolett färbt. Einige Ketone rufen allerdings ebenfalls, wenn auch langsam, Rothfärbung hervor. Bei den aromatischen Aldehyden tritt die Rothfärbung ebenfalls nur langsam ein.

Die Lösung der fuchsinschwefligen Säure wird zweckmässig in der Weise hergestellt, dass man 20 ccm $NaHSO^3$-Lösung von 1,27 specif. Gewicht mit 1000 ccm wässeriger Fuchsinlösung (1 : 1000) mischt, und nach einer Stunde 10 ccm reiner concentrirter Salzsäure zusetzt. Diese Lösung ist in einer gut verschlossenen Flasche aufzubewahren.

Gegen alkalische Nitroprussidnatriumlösung (0,5 : 100) verhalten sich die Aldehyde ähnlich, wie die Ketone (siehe Aceton). In salzsäurehaltiger Metadiamidobenzollösung rufen die Aldehyde eine gelbrothe Färbung hervor (siehe S. 207).

Um Aldehyde durch Diazobenzolsulfosäure zu erkennen, fügt man dieselben einer frisch bereiteten (1 : 60), mit Natronlauge alkalisch gemachten wässerigen Lösung dieser Säure zu: Roth-Violettfärbung nach 10 bis 20 Minuten, besonders nach vorherigem Zusatz einiger

Körnchen Natriumamalgam. Chloral giebt diese Reaction nicht; Aceton, Acetessigäther, Phenol, Resorcin rufen unter obigen Bedingungen ebenfalls eine Rothfärbung hervor.

Zu den Aldehyden der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}O$ oder C^nH^{2n+1} .COH, oder den einfachen Aldehyden gehören:

Formaldehyd	CH^2O	oder	H—COH
Acetaldehyd	C^2H^4O	„	CH^3—COH
Propionsäurealdehyd	C^3H^6O	„	C^2H^5—COH
Buttersäurealdehyde	C^4H^8O	„	C^3H^7—COH
Valeriansäurealdehyde	$C^5H^{10}O$	„	C^4H^9—COH
Capronsäurealdehyd	$C^6H^{12}O$	„	C^5H^{11}—COH
Oenanthsäurealdehyd	$C^7H^{14}O$	„	C^6H^{13}—COH
—	—		—
—	—		—
—	—		—
Palmitinsäurealdehyd	$C^{16}H^{32}O$	„	$C^{15}H^{31}$—COH.

Formaldehyd: H—COH.

(Ameisensäurealdehyd, Methylaldehyd, Methylenoxyd.)

Der Formaldehyd entsteht beim Leiten von Methylalkoholdampf, der mit Luft gemischt ist, über eine anfänglich zum Glühen erhitzte Kupfer- oder Platinspirale, die hierdurch in fortdauerndem, lebhaftem Glühen erhalten wird.

Zur Darstellung einer wässerigen Formaldehydlösung saugt man mittelst einer Saugpumpe einen raschen, trockenen Luftstrom durch Methylalkohol, der auf 45 bis 50° C. erhitzt ist. Das Gemisch aus Methylalkoholdampf und Luft leitet man durch ein 30 cm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, in welchem sich eine 5 cm lange, oberflächlich oxydirte Spirale aus grobem Kupferdrahtnetz befindet, die zweckmässig in ein dünnes Glimmerblättchen eingehüllt ist. Die Stelle, auf der die Kupferspirale liegt, wird äusserlich mit Messingdrahtnetz umgeben und alsdann mässig erwärmt. Bei Berührung mit dem Methylalkoholdampf tritt lebhaftes Glühen der Spirale ein, welches sich während des Versuchs erhält. Zur Condensation des Formaldehyds leitet man das Reactionsproduct durch vier mit einander in Verbindung stehende Vorlagen, von denen die beiden ersten leer, die beiden letzten zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. In der ersten Vorlage sammelt sich alsdann eine 30 bis 40procentige wässerige Formaldehydlösung, während in den anderen Vorlagen nur verdünntere Formaldehydlösung enthalten ist.

Der Formaldehyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches sich durch Abkühlung in eine, bei —21° C. siedende Flüssigkeit verwandeln lässt. Die wässerige Formaldehydlösung ist ein farbloses, stechend riechendes Liquidum, welches alle Reactionen der Aldehyde zeigt. Ob dieselbe im concentrirten Zustande ausser Formaldehyd noch das hypothetische Methylenglycol: $CH^2(OH)^2$, und Polymethylenglycole enthält, ist nicht sicher entschieden. Beim Eindampfen und auch bei längerem Stehen scheidet sich aus der wässerigen Formaldehydlösung Paraformaldehyd: $(H—COH)^n$, als eine weiche, weisse, flockige Masse ab, die beim Austrocknen in Trioxymethylen: $(H—COH)^3$, übergeht. Letzteres bildet eine undeutlich krystallinische, weisse Masse, die bei 152° C. schmilzt, aber schon unter 100° C. sublimirt. Das sublimirte Trioxymethylen schmilzt bei 171 bis 172° C. Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser geht es wieder in Formaldehyd über. Durch Einwirkung von

Ammoniak geht der Formaldehyd in eine einsäurige Base, das **Hexamethylenamin**: $(CH^2)^6N^4$, über; farblose, rhomboëdrische Krystalle, in Wasser und siedendem Alkohol leicht löslich. Mit Schwefelsäure destillirt, zerfällt es wieder in Formaldehyd und Ammoniak. Von mässig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd beim Erwärmen in Methylalkohol und Ameisensäure übergeführt. Kalkmilch erzeugt α-Akrose, siehe Zucker. Hydroxylamin führt Formaldehyd in concentrirter Lösung in eine weisse, amorphe, in Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Masse über. Dieselbe ist ein polymeres **Formoxim**: $(CH^2{=}N{-}OH)^n$, welches bei 132 bis 134° C. verdampft, ohne zu schmelzen, und sich dabei in einfaches Formoxim verwandelt. Letzteres resultirt als eine farblose, stark lichtbrechende, bei 84 bis 85° C. siedende Flüssigkeit, wenn eine warme, frisch bereitete Hydroxylaminlösung (das Chlorhydrat mit der berechneten Menge Na^2CO^3) mit Formaldehyd gemischt, alsdann mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung fractionirt destillirt wird.

Die Verbindung des Formaldehyds mit Natriumbisulfit: $CH^2(OH)SO^3Na + H^2O$ (**oxymethylsulfonsaures Natrium**), bildet durchsichtige, in Wasser leicht lösliche Tafeln. Der Formaldehyd wird seit einigen Jahren fabrikmässig gewonnen (30 bis 40 proc. Lösung) und als Antisepticum, sowie für photographische und farbenindustrielle Zwecke empfohlen.

Formalin, **Formol** wird eine etwa 35procentige, als **Antisepticum** empfohlene, wässerige Formaldehydlösung genannt. Das Formalin bildet eine farblose, stechend riechende, neutral oder doch nur schwach sauer reagirende Flüssigkeit von 1,079 bis 1,081 specif. Gewicht.

Prüfung. Zur Bestimmung des Gehaltes an Formaldehyd bringe man 5 ccm Formalin (= 5,4 g) in ein Gemisch aus 20 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak von genau 10 Proc., welches sich in einer verschliessbaren Flasche befindet, und lasse die Mischung gut verschlossen eine Stunde lang stehen. Hierauf füge man 20 ccm Normal-Salzsäure zu und titrire, nach dem Umschütteln, den Salzsäureüberschuss mit Normal-Kalilauge (Rosolsäure als Indicator) zurück. Hieraus lässt sich die Ammoniakmenge, welche durch den vorhanden gewesenen Formaldehyd gebunden war, leicht berechnen. Die Menge des Formaldehyds selbst ergiebt sich dann nach der Gleichung:

$$\underset{(180)}{6\,CH^2O} + \underset{(68)}{4\,NH^3} = (CH^2)^6N^4 + 6\,H^2O$$

Angenommen, es seien unter obigen Versuchsbedingungen 4 ccm Normal-Kalilauge zur Rücktitration verbraucht, so wären 16 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung des nicht gebundenen Ammoniaks erforderlich gewesen; die Menge des letzteren würde somit betragen $16 \times 0{,}017 = 0{,}272$ g (1 ccm N. HCl $= 0{,}017$ g NH^3). 10 ccm Ammoniaklösung von 10 Proc. (specif. Gewicht 0,960) enthielten 0,96 g NH^3; es ist somit durch den Formaldehyd $0{,}96 - 0{,}272 = 0{,}688$ g NH^3 gebunden, nach obiger Gleichung 1,82 g. CH^2O entsprechend. 5 ccm Formalin = 5,4 g, würden somit 1,82 g CH^2O = 33,7 Proc. CH^2O enthalten.

Formalin sei vollständig flüchtig. Mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt, werde Formalin durch Silbernitrat- und Baryumnitratlösung, sowie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. 1 ccm Formalin zeige auf Zusatz von einem Tropfen Normal-Kalilauge schwach alkalische oder wenigstens neutrale Reaction (beträchtlicher Ameisensäuregehalt).

Specifisches Gewicht von Formaldehydlösungen bei 18,5 C. nach H. Lüttke.

Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht	Procent	Specif. Gewicht
1	1,002	11	1,027	21	1,052	31	1,076
2	1,004	12	1,029	22	1,055	32	1,077
3	1,007	13	1,031	23	1,058	33	1,078
4	1,008	14	1,033	24	1,061	34	1,079
5	1,015	15	1,036	25	1,064	35	1,081
6	1,017	16	1,039	26	1,067	36	1,082
7	1,019	17	1,041	27	1,069	37	1,083
8	1,020	18	1,043	28	1,071	38	1,085
9	1,023	19	1,045	29	1,073	39	1,086
10	1,025	20	1,049	30	1,075	40	1,087

Wird der Methylalkohol mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure der Oxydation unterworfen, d. h. bis zur beginnenden Reaction erwärmt (1 Thl. Methylalkohol, 1 Thl. gepulverter Braunstein, $1^1/_2$ Thle. concentrirte Schwefelsäure, $1^1/_2$ Thle. Wasser) und hierauf destillirt, so entsteht, neben geringen Mengen Formaldehyd, ameisensaurer Methyläther: $H—CO.OCH^3$, und Methylal: $CH^2(O.CH^3)^2$ (Formal, Methylendimethylat). Zur Isolirung letzterer Verbindung versetzt man das unter 60° C. siedende Destillat mit Kalihydrat, hebt das abgeschiedene Methylal ab und rectificirt es nach dem Entwässern mit Chlorcalcium. Farblose, durchdringend riechende, bei 42° C. siedende Flüssigkeit von 0,855 specif. Gewicht bei 15° C., welche in 3 Thln. Wasser mit neutraler Reaction löslich ist. Hypnoticum.

Acetaldehyd: $CH^3—COH$.

Moleculargewicht: 44.

(In 100 Thln., C: 54,54; H: 9,09; O: 36,37.)

Syn.: Aldehyd, Aethylaldehyd, Aethylidenoxyd, Acetylhydrür.

Geschichtliches. Der Acetaldehyd ist im Jahre 1821 durch Döbereiner bei der Oxydation des Aethylalkohols mittelst Platinmohrs entdeckt und als leichter Sauerstoffäther beschrieben worden. Seine Zusammensetzung wurde jedoch erst durch Liebig, der sich mit einer genaueren Untersuchung desselben beschäftigte, im Jahre 1835 festgestellt.

Der Acetaldehyd, gewöhnlich einfach Aldehyd genannt, findet sich im rohen Holzgeiste (s. S. 178), sowie in dem sogenannten Vorlaufe, welcher bei der Rectification des Aethylalkohols gewonnen wird (vergl. S. 188). Er entsteht bei der Oxydation des Aethylalkohols, sowie bei

der Oxydation mancher anderer organischer Körper, wie z. B. der Eiweissstoffe, der Milchsäure, des Coniferins etc.

Acetaldehyd entsteht ferner bei der trocknen Destillation eines Gemisches von essigsaurem und ameisensaurem Calcium (siehe S. 282); beim Kochen von Vinylschwefelsäure (siehe S. 132) mit Wasser; beim Erwärmen von Acetylen: C^2H^2, mit Wasser und Quecksilberbromid; beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Wasser und Bleioxyd etc.

Darstellung. Zur Darstellung des Acetaldehyds übergiesst man 3 Thle. grob gepulverten Kaliumdichromats, welches sich in einem mit Rückflusskühler (vergl. Fig. 22, S. 148) versehenen, geräumigen, gut abgekühlten Kolben befindet, mit einem ebenfalls abgekühlten Gemische von 3 Thln. Aethylalkohol, 12 Thln. Wasser und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die alsbald, ohne jede äussere Erwärmung, eintretende Reaction ist eine so heftige, dass das Gemisch von selbst ins Sieden kommt. Vorsichtiges Abkühlen des Oxydationskolbens mässigt die Reaction.

Der mit dem Oxydationskolben in Verbindung stehende Rückflusskühler ist mit Wasser von 40 bis 50° C. gefüllt, um die mit den Aldehyddämpfen sich verflüchtigenden Dämpfe von Alkohol und Wasser zu condensiren und in den Kolben zurückzuführen. Die Dämpfe des Aldehyds dagegen werden bei dieser Temperatur nicht condensirt und können daher in einen zweiten Kühler geleitet werden, worin sie bei guter Kühlung sich verflüssigen. In Anbetracht der Flüchtigkeit des Aldehyds ist es vortheilhaft, den zweiten Kühler noch mit einem System von Flaschen in directe Verbindung zu bringen, welche durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz stark abgekühlt werden:

$$K^2Cr^2O^7 + 4\,H^2SO^4 = Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 4\,H^2O + 3\,O$$

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{3\,C^2H^5.OH} + 3\,O = \underset{\text{Acetaldehyd.}}{3\,C^2H^4O} + 3\,H^2O$$

Ist die erste heftige Einwirkung des Oxydationsgemisches beendet, so kann sie durch gelindes Erwärmen des Kolbens von Neuem angeregt werden.

Um den in den Vorlagen condensirten Aldehyd zu reinigen, pflegt man ihn durch Einwirkung von Ammoniak zunächst in Aldehydammoniak überzuführen und aus letzterem dann den Aldehyd wieder abzuscheiden. Zu diesem Zwecke verdünnt man den Rohaldehyd mit dem doppelten Volum reinen Aethers*), sättigt die Lösung, unter sorgfältiger Abkühlung, mit trockenem Ammoniakgas und stellt das Gemisch einige Tage an einen kühlen Ort bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle von Aldehydammoniak werden alsdann gesammelt, mit etwas Aether abgespült, getrocknet und schliesslich, unter sorgfältiger Abkühlung, mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destillirt (1 Thl. Aldehydammoniak, $1\frac{1}{2}$ Thle. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Thln. Wasser gemischt). Das so gewonnene Product ist schliesslich durch Destillation über Chlorcalcium zu reinigen.

Beträchtliche Mengen des im Handel befindlichen Acetaldehyds werden durch wiederholte Rectification des Vorlaufes der Spiritusfabriken (vergl. S. 188) gewonnen, und zwar unter Anwendung von Apparaten, welche den im Vorstehenden beschriebenen Rectificationsapparaten im Principe gleichen.

Eigenschaften. Der Acetaldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche, brennbare, erstickend riechende, bei 21° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,801 bei 0° oder 0,7876 bei 16° C. Mit Wasser, Alko-

*) Der Acetaldehyd kann auch bei der Darstellung direct in Aether, welcher sich in den Vorlagen befindet, aufgefangen werden.

hol und mit Aether mischt sich der Acetaldehyd in jedem Mengenverhältnisse, und zwar mit den beiden ersten Lösungsmitteln unter beträchtlicher Temperaturerhöhung.

Im vollkommen reinen Zustande lässt sich der Aldehyd in luftdicht verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren; bei Luftzutritt und Gegenwart von Wasser wird er alsbald sauer, in Folge der Bildung von Essigsäure. Reiner Aldehyd zeigt neutrale Reaction.

Der Acetaldehyd zeigt grosse Neigung, in polymere Verbindungen überzugehen. Bringt man den reinen Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur z. B. mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder mit etwas Chlorzink oder mit Chlorwasserstoff in Berührung, so verwandelt er sich sehr bald zum grössten Theil unter Wärmeentwickelung und Volumverminderung in Paraldehyd: $(C^2H^4O)^3$, vergl. S. 284.

Der Paraldehyd bildet eine farblose, in kaltem Wasser im Verhältniss von 1 : 10 lösliche, unter + 10° C. krystallisirende Flüssigkeit vom Siedepunkte 124° C. und dem specif. Gewichte 0,998 bei 15° C. Der Geruch des Paraldehyds ist weniger stechend, als der des gewöhnlichen Aldehyds. Die wässerige Lösung des Paraldehyds trübt sich beim Erwärmen, da derselbe in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in heissem. Der Geschmack ist ein brennender.

Die Reinheit des als Schlafmittel angewendeten Paraldehyds ergiebt sich, ausser durch vorstehende Eigenschaften, durch die Flüchtigkeit und die neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaction der wässerigen Lösung. Ein Gemisch aus 1 ccm Paraldehyd und 1 ccm Alkohol zeige auf Zusatz eines Tropfens Normal-Kalilauge nicht mehr saure Reaction. Die wässerige (1 : 10), mit Salpetersäure angesäuerte Lösung werde durch Silbernitrat- und durch Baryumnitratlösung nicht verändert.

Findet die Einwirkung der Schwefelsäure etc. unter 0° statt, so geht der Acetaldehyd in eine andere Modification, den Metaldehyd, über, einen schön krystallisirenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether schwer löslichen Körper. Der Metaldehyd sublimirt langsam bei 100° C., schnell, unter theilweiser Rückverwandlung in gewöhnlichen Acetaldehyd und ohne vorher zu schmelzen, bei 112 bis 115° C. Die Moleculargrösse des Metaldehyds ist bis jetzt nicht sicher bekannt. Anscheinend sind in ihm jedoch ebenfalls drei Molecüle der einfachen Verbindung C^2H^4O mit einander vereinigt.

Der Paraldehyd und der Metaldehyd gehen beim Erhitzen in geschlossenen Gefässen und bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd über; gegen Agentien verhalten sie sich im Allgemeinen ebenso wie letzterer. Kalilauge, Ammoniak und Natriumbisulfit, ammoniakalische Silberlösung, Kaliumpermanganat und Chromsäure wirken jedoch nicht darauf ein. Bei langjähriger Aufbewahrung ist, aus nicht näher bekannten Ursachen, eine Umwandlung von Paraldehyd in Acetaldehyd und von Metaldehyd in Paraldehyd beobachtet worden. Die Reactionsfähigkeit des Par- und Metaldehyds ist eine geringere, als die des Aldehyds.

Leitet man trockenes Chlorwasserstoffgas in eiskalten, wasserfreien Aldehyd, so entsteht unter Abspaltung von Wasser, das mit dem gewöhnlichen Dichloräther (siehe S. 277) isomere, bei 116° C. siedende Aethylidenoxychlorür: $(CH^3—CHCl)^2O$. Bei längerem Stehen des Aldehyds mit verdünnter Salzsäure verwandelt er sich in Aldol, den Aldehyd der β-Oxybuttersäure: $CH^3—CH(OH)—CH^2—COH$.

Mit wasserfreier Blausäure vereinigt sich der Acetaldehyd direct zu Cyanwasserstoff-Acetaldehyd: $CH^3—CH<^{OH}_{CN}$, einer bei 133° C. siedenden Flüssigkeit, welche durch concentrirte Salzsäure in Chlorammonium und Milchsäure verwandelt wird.

Beim Einleiten von Chlor in gut abgekühlten Aldehyd entsteht als Hauptproduct Butylchloral: $C^4H^5Cl^3O$ (siehe dort). Phosphorpentachlorid bildet Aethylidenchlorid: $CH^3—CHCl^2$ (siehe S. 158).

Wird der Aldehyd mit wenig Chlorzink und einigen Tropfen Wasser oder mit einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat längere Zeit auf 100° erhitzt, so verwandelt er sich unter Abspaltung von Wasser in Crotonaldehyd: C^4H^6O, eine farblose, bei 104 bis 105° C. siedende Flüssigkeit — Aldehydcondensation —:

$$\begin{array}{c}CH^3\\|\\COH\end{array} + \begin{array}{c}COH\\|\\CH^3\end{array} = H^2O + \begin{array}{c}CH{=}CH\\|\quad\;\;|\\COH\;CH^3\end{array}$$

Acetaldehyd — Crotonaldehyd.

Alle oxydirend wirkenden Körper führen den Aldehyd in Essigsäure über. Aetzende Alkalien zersetzen ihn, namentlich in der Wärme, unter Bildung von Aldehydharzen. Die Aldehydharze scheinen in Beziehung zu den Benzolderivaten zu stehen, wenigstens gehen sie bei der Destillation mit Zinkstaub in Homologe des Benzols über. Ammoniak bildet in ätherischer Lösung aus Aldehyd farblose, glänzende, bei 70 bis 80° schmelzende Rhomboëder von Aldehydammoniak: $CH^3—CH<^{OH}_{NH^2}$. Wird letztere Verbindung im feuchten Zustande oder bei Gegenwart von Alkohol sich selbst überlassen, so geht sie in eine amorphe, zweisäurige Base, das Aldehydin oder Hydracetamid: $(CH^3—CH)^3N^2$, über.

Salpetrige Säure verwandelt das Aldehydammoniak in Nitrosoparaldimin: $C^6H^{12}O^2N.NO$, eine citronengelbe, bei 170° siedende, schon mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Letztere wird durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in das intensiv riechende, nicht unzersetzt flüchtige, ölige Amidoparaldimin: $C^6H^{12}O^2N.NH^2$, übergeführt, welches durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Paraldehyd und Hydrazin: $H^2N—NH^2$, zerfällt.

Hydroxylamin führt den Acetaldehyd in Acetaldoxim: $CH^3—CH=N.OH$, über (vergl. S. 283), eine farblose, aldehydähnlich riechende, bei 114 bis 115° C. siedende Flüssigkeit.

Schwefelwasserstoff verwandelt das Aldehydammoniak in wässeriger Lösung in Thialdin: $(CH^3—CH)^3S^2.NH$, farblose, monokline, in Wasser wenig lösliche, bei 43° C. schmelzende Krystalle. Schwefelkohlenstoff führt in alkoholischer Lösung das Aldehydammoniak in Krystalle von Carbothialdin: $C^5H^{10}N^2S^2$, über.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Acetaldehyd, so scheidet sich eine ölige, widerlich riechende Verbindung gleicher Molecüle Acetaldehyd und Thioacetaldehyd: $C^2H^4O + C^2H^4S$, aus, welche bei

der Destillation oder bei der Behandlung mit Salzsäure farblose, knoblauchartig riechende Nadeln von **Parathioacetaldehyd** oder **Parasulfacetaldehyd**: $(CH^3—CSH)^3$, liefert.

Mit Aethylalkohol vereinigt sich der Acetaldehyd, unter Abspaltung von Wasser, zu **Acetal** oder **Aethylidendiäthyläther**: $CH^3—CH<^{O\,.\,C^2H^5}_{O\,.\,C^2H^5}$ *), einer farblosen, ätherisch riechenden, in Wasser 1 : 20 löslichen, bei 104° C. siedenden Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,821 bei 22° C. Diese Verbindung erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen.

Das Acetal findet sich in dem Vorlaufe der Spiritusfabriken; dasselbe entsteht ferner als Nebenproduct bei der Darstellung des Aldehyds aus Alkohol mittelst Platinmohr oder mittelst Braunstein und Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Acetals destillirt man ein Gemisch aus 2 Thln. Aethylalkohol mit 3 Thln. gepulvertem Braunstein, 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser bis 3 Thle. Flüssigkeit übergegangen sind. Letztere schüttelt man mit concentrirter Chlorcalciumlösung, entwässert das Abgeschiedene mit geschmolzenem Chlorcalcium und rectificirt wiederholt, wobei das zwischen 102 und 106° C. Uebergehende als Acetal aufgefangen wird.

Gegen Aetzalkalien ist das Acetal ziemlich beständig, von Säuren wird es bei Gegenwart von Wasser leicht in Aldehyd und Alkohol gespalten. Acetal giebt daher auf Zusatz von Natronlauge und Jodlösung direct keine Jodoformreaction, wohl aber, wenn die wässerige Lösung desselben zuvor mit Salzsäure angesäuert war. Durch Einwirkung von Chlor geht das Acetal in gechlorte Acetale über. Das **Monochloracetal**: $CH^3—CCl(O\,.\,C^2H^5)^2$, wird am leichtesten aus Dichloräther (siehe S. 277) durch achtstündiges Kochen mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols und darauf folgendes Fractioniren als eine bei 156° siedende Flüssigkeit erhalten. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak geht das Monochloracetal in **Amidoacetal**: $CH^3—C\,.\,NH^2(O\,.\,C^2H^5)^2$, eine bei 163° C. siedende, unangenehm riechende, alkalische Flüssigkeit über. Rauchende Salzsäure führt bei 0° das Amidoacetal in den leicht zersetzlichen **Amidoacetaldehyd**: $CH^2\,.\,NH^2—COH$, über. Bromwasserstoff verwandelt den Amidoacetaldehyd in das Hydrobromid einer krystallisirenden Base: $C^4H^{10}N^2O^2$, 2 HBr (siehe Piperazin).

Der dem Acetal entsprechende **Aethylidendimethyläther**: $CH^3—CH<^{O\,.\,CH^3}_{O\,.\,CH^3}$, kommt im rohen Holzgeiste vor, in Folge directer Vereinigung von Acetaldehyd und Methylalkohol unter Abspaltung von H^2O, Siedep. 64° C. Ueber das Verhalten des Acetaldehyds gegen Kalilauge, Alkalibisulfit etc. siehe S. 283 u. f.

Anwendung. Der Acetaldehyd dient zur Darstellung von Paraldehyd, Aethylidenchlorid, Butylchloral und anderer, nur theoretisch interessanter Präparate. In der Farbentechnik fand früher der Acetaldehyd Verwendung zur Herstellung des sogenannten **Aldehydgrüns**, jetzt dient er zur Darstellung von Chinaldin und Chinolingelb.

---

*) Döbereiner, welcher das Acetal bei der Oxydation des Aethylalkohols durch Platinmohr entdeckte, bezeichnete dasselbe zum Unterschiede von Acetaldehyd (s. S. 287) als schweren Sauerstoffäther.

Die Acetale können auch aufgefasst werden als die Aether des im freien Zustande nicht bekannten Aethylidenglycols: $CH^3—CH(OH)^2$, vergl. S. 247.

Chloral: $CCl^3—COH$.

Moleculargewicht: 147,5.

(In 100 Thln., C: 16,27; H: 0,68; O: 10,85; Cl: 72,20.)

Syn.: *Chloralum*, *Chloralum anhydricum*, Chloralanhydrid, Trichloracetaldehyd.

Geschichtliches. Das Chloral und das Chloralhydrat wurden im Jahre 1832 von Liebig entdeckt, die Zusammensetzung derselben jedoch erst von Dumas im Jahre 1834 ermittelt. Die Einführung des Chloralhydrats in den Arzneischatz ist das Verdienst Liebreich's, welcher dasselbe im Jahre 1869 zur arzneilichen Anwendung empfahl.

Das Chloral, welches seiner Constitution nach als Trichloracetaldehyd aufzufassen ist:

$CH^3—COH$	$CCl^3—COH$
Acetaldehyd	Trichloracetaldehyd oder Chloral,

ist nur schwierig durch directe Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd (nur unter Neutralisation des hierbei gebildeten Chlorwasserstoffs) darzustellen. In grosser Menge wird dasselbe dagegen gebildet bei der vollständigen Sättigung des Aethylalkohols mit trockenem Chlorgase, sowie beim Erhitzen von Trichloracetal mit concentrirter Schwefelsäure. Auch bei der Einwirkung von Chlor auf die Zuckerarten und auf andere Kohlehydrate werden kleine Mengen von Chloral gebildet.

Darstellung. Behufs Darstellung des Chlorals leitet man einen langsamen, jedoch ununterbrochenen Strom trockenen Chlorgases in Alkohol von 96 Vol.-Proc. so lange ein, bis die Entwickelung von Chlorwasserstoff nachlässt. Je nach der Menge des angewendeten Alkohols erfolgt die Sättigung nach kürzerer oder längerer Zeit. Bei Anwendung von 120 bis 150 Pfund Alkohol, einer Quantität, die bei der fabrikmässigen Darstellung gewöhnlich auf einmal, vertheilt in verschiedene, mit einander in Verbindung stehende Ballons, zur Anwendung gelangt, ist hierzu eine Zeit von 12 bis 14 Tagen erforderlich. Anfänglich ist der Alkohol durch kaltes Wasser abzukühlen, gegen Ende der Operation dagegen auf etwa 60 bis 70° C. zu erwärmen.

Die Einwirkung des Chlors auf Aethylalkohol ist am einfachsten in der Weise zu erklären, dass zunächst aus letzterem Acetaldehyd: C^2H^4O, gebildet wird, und dieser alsdann im Momente der Entstehung eine Umwandlung in Trichloracetaldehyd oder Chloral: C^2HCl^3O, erleidet:

a) $$C^2H^5.OH + 2Cl = C^2H^4O + 2HCl$$

b) $$C^2H^4O + 6Cl = C^2HCl^3O + 3HCl.$$

Es ist jedoch mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass hierbei noch eine Reihe von intermediären Producten gebildet werden, zunächst Acetal: $CH^3—CH(O.C^2H^5)^2$, durch Vereinigung von Aldehyd und Alkohol unter Wasseraustritt, hieraus Trichloracetal: $CCl^3—CH(OC^2H^5)^2$, und hieraus schliesslich Chloralalkoholat: $CCl^3—CH{<}^{OH}_{O.C^2H^5}$:

a) $$CH^3—COH + 2C^2H^5.OH = H^2O + CH^3—CH(O.C^2H^5)^2$$

b) $CH^3—CH(O.C^2H^5)^2 + 6Cl = CCl^3—CH(O.C^2H^5)^2 + 3HCl$

c) $CCl^3—CH(O.C^2H^5)^2 + HCl = CCl^3—CH<^{OH}_{O.C^2H^5} + C^2H^5Cl.$

Die Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol findet jedoch nicht ausschliesslich nach obigen Gleichungen statt, sondern es entstehen dabei neben Chloral, in Folge secundärer Processe, noch wechselnde Mengen von Chloräthyl: C^2H^5Cl, Aethylen- und Aethylidenchlorid: $C^2H^4Cl^2$, Trichloräthan: $C^2H^3Cl^3$, Dichloräthylen: $C^2H^2Cl^2$, Trichloressigsäure: $C^2HCl^3O^2$, Dichloressigsäure: $C^2H^2Cl^2O^2$, Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, Trichloräthylalkohol: $C^2H^2Cl^3.OH$, etc. Ein Theil dieser Zersetzungsproducte des Aethylalkohols verflüchtigt sich mit dem Chlorwasserstoffgase, welches nach obigen Gleichungen gebildet wird.

Ist die Einwirkung des Chlors auf den Aethylalkohol beendet, so bleibt schliesslich nach dem Erkalten eine krystallinische Masse zurück, welche der Hauptmenge nach aus einer Verbindung des Chlorals mit Alkohol, dem Chloralalkoholat: $CCl^3—CH<^{OH}_{O.C^2H^5}$, und etwas Chloralhydrat: $CCl^3—CH<^{OH}_{OH}$, besteht. Um aus diesem Rohproducte reines Chloral darzustellen, erwärmt man dasselbe bei der Darstellung im Grossen in kupfernen, inwendig verbleiten, mit Rückflusskühler versehenen Destillirblasen so lange mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, als noch Dämpfe von Chlorwasserstoff entweichen, hebt alsdann das abgeschiedene Chloral ab und unterwirft es der Destillation. Das meiste Chloral, welches auf diese Weise gewonnen wird, dient direct oder nach nochmaliger Rectification über etwas Calciumcarbonat zur Darstellung von Chloralhydrat (siehe unten).

Bisweilen wird die Chlorirung des Alkohols in der Technik nicht bis zur vollständigen Umwandlung desselben in Chloralalkoholat und Chloralhydrat fortgesetzt, sondern nur bis ein bestimmtes specifisches Gewicht erreicht ist.

Eigenschaften. Das Chloral ist eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende, ätzend wirkende Flüssigkeit, welche bei 94,4° C. siedet und bei 18° C. ein specifisches Gewicht von 1,502 besitzt. Bei längerer Aufbewahrung, schneller beim Schütteln mit einem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure, verwandelt sich das Chloral in eine weisse, porcellanartige, polymere Modification, das Parachloral oder Metachloral [wahrscheinlich Trichloral: $(CCl^3—COH)^3$], welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Bei der Destillation geht das Parachloral wieder in gewöhnliches Chloral über.

Erwärmt man 3 Thle. Chloral mit 1 Thl. rauchender Schwefelsäure am Rückflusskühler, so geht es in Chloralid: $C^5H^2Cl^6O^3$, über, einen farblosen, in langen Prismen krystallisirenden Körper, welcher bei 114 bis 115° C. schmilzt und bei 268° siedet. Seiner Constitution nach ist das Chloralid aufzufassen als Trichlormilchsäure — Trichloräthylidenäther: $CCl^3—CH<^{CO.O}_{O}>CH—CCl^3$.

Bringt man das Chloral mit Wasser zusammen, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung das Chloralhydrat: $CCl^3—CH<^{OH}_{OH}$ (s. unten). In ähnlicher Weise, wie mit Wasser, vereinigt sich auch das Chloral direct mit den einatomigen Alkoholen zu den sogenannten Chloralalkoholaten. Löst man z. B. das Chloral in absolutem

Aethylalkohol auf, so wird unter lebhafter Erwärmung Chloraläthylalkoholat: $CCl^3-CH<^{O.C^2H^5}_{OH}$, gebildet, welches beim Verdunsten seiner Lösung in farblosen, in Wasser langsam, unter Bildung von Chloralhydrat löslichen, bei 56° C. schmelzenden, bei 114 bis 115° C. siedenden Krystallen zurückbleibt.

In seinem sonstigen chemischen Verhalten zeigt das Chloral vollständig die Eigenschaften eines Aldehyds. In Folge dessen geht es bei der Oxydation (am besten mit rauchender Salpetersäure) leicht in Trichloressigsäure: $CCl^3-CO.OH$, über, vereinigt sich direct mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, reducirt ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Ammoniak und substituirten Ammoniaken (Aminbasen) den Aldehydammoniaken entsprechende, krystallisirbare Verbindungen, z. B.: $CCl^3-CH<^{OH}_{NH^2}$, Chloralammoniak; $CCl^3-CH<^{OH}_{NH(CH^3)}$, Chloralmethylamin etc.

Hydroxylamin verbindet sich ebenfalls mit Chloral. Chloralhydroxylamin: $CCl^3-COH + NH^2.OH$, durch Einwirkung von Hydroxylamin in der Kälte darstellbar, bildet glänzende, bei 98° C. schmelzende Krystallschuppen; Trichloraldoxim: $CCl^3-CH:N.OH$, durch Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin in concentrirter wässeriger Lösung bei gelinder Wärme gebildet, riecht sehr stechend und schmilzt bei 38 bis 39° C.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Chloral in Pentachloräthan: CCl^3-CCl^2H; nascirender Wasserstoff (Zink und verdünnte Salzsäure) führt es in Acetaldehyd: CH^3-COH, über; Schwefelwasserstoff bildet damit durch directe Vereinigung farblose, bei 77° C. schmelzende Prismen oder Blätter von Chloralsulfhydrat, $CCl^3-CH<^{OH}_{SH}$. Weitere Reactionen siehe unter Chloralhydrat.

Bei der Behandlung mit wässerigen Lösungen ätzender Alkalien, ätzender alkalischer Erden oder mit gebrannter Magnesia gehen das Chloral, das Chloralhydrat und andere unmittelbare Abkömmlinge des Chlorals in Chloroform und ameisensaures Salz über, z. B.:

$$\underset{\text{Chloral}}{CCl^3-COH} + KOH = \underset{\text{Chloroform}}{CCl^3H} + \underset{\text{Ameisensaures Kalium.}}{H-CO.OK}$$

Chloralhydrat: $\begin{matrix}CCl^3\\|\\COH\end{matrix} + H^2O$ oder $\begin{matrix}CCl^3\\|\\CH<^{OH}_{OH}\end{matrix}$

Moleculargewicht: 165,5.

(In 100 Thln., C: 14,50; H: 1,81; O: 19,34; Cl: 64,35) oder (CCl^3-COH: 89,12; H^2O: 10,88.)

Syn.: *Chloralum hydratum*, *Chloralum hydratum crystallisatum*, Trichloracetaldehydhydrat, Trichloräthylidenglycol.

Darstellung. Behufs Gewinnung von Chloralhydrat bringt man 100 Thle. Chloralanhydrid mit 12 Thln. destillirten Wassers zusammen, und lässt das auf etwa 50° C. erwärmte Gemisch langsam erkalten:

$$CCl^3{-}COH + H^2O = CCl^3{-}CH{<}^{OH}_{OH}$$

Chloral	Wasser	Chloralhydrat
(147,5)	(18)	(165,5).

Bei etwa 30 bis 35° C. scheiden sich alsdann zunächst lockere Krystalle von Chloralhydrat aus, von denen der flüssige, alsbald zu einer dichten, krystallinischen Masse erstarrende Theil leicht abgegossen werden kann. Mischt man das auf etwa 50° C. erwärmte Gemisch von Chloral und Wasser mit dem halben Volum erwärmten Chloroforms, so verwandelt sich beim langsamen Erkalten die ganze Masse allmälig in lockere Krystalle. Durch Umkrystallisation aus warmem Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin lässt sich das Chloralhydrat noch leichter in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten.

Eigenschaften. Das Chloralhydrat bildet farblose, rhomboëderähnliche Krystalle des monoklinen Systems, vom specif. Gewicht 1,901, welche unter Verbreitung eines stechenden Geruches bei 58° C. schmelzen. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Chloralhydrat einen schwachen, etwas stechenden Geruch. In Wasser löst sich das Chloralhydrat unter Wärmebindung mit Leichtigkeit auf (bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Thl. Wasser etwa 3 Thle. Chloralhydrat) zu einer schwach sauer reagirenden, unangenehm bitter, etwas ätzend schmeckenden Flüssigkeit. Auch in Alkohol und Aether ist das Chloralhydrat leicht löslich; Petroleumäther, Petroleumbenzin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen nur in der Wärme beträchtlichere Mengen davon auf. Letztere Lösungen des Chloralhydrats zeigen, zum Unterschiede von der wässerigen Lösung, sämmtlich neutrale Reaction.

Das Chloralhydrat verflüchtigt sich in geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher, wenn man es schmilzt, oder wenn man die wässerige Lösung desselben der Destillation unterwirft. Erhitzt man das Chloralhydrat über seinen Schmelzpunkt hinaus, so geräth es zwischen 96 und 98° ins Sieden, indem es dabei vollständig in Chloral und Wasser zerfällt. In Folge dieser Dissociation, welche das Chloralhydrat bei seinem Uebergang in Dampfform erleidet, ist die Dampfdichte desselben eine anomale. Letztere wurde bei 100° als 2,81 (Luft = 1) ermittelt, während der unzersetzten Verbindung $CCl^3{-}CH{<}^{OH}_{OH}$ die doppelte Dampfdichte zukommen müsste. Die Dämpfe des Chloralhydrats sind nicht brennbar.

Gegen Oxydationsmittel, gegen Aetzalkalien, gegen Ammoniak, gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen nascirenden Wasserstoff und gegen saure schwefligsaure Alkalien verhält sich das Chloralhydrat, wie das Chloral. Fuchsinschweflige Säure (siehe S. 284) wird dagegen durch Chloralhydrat nicht geröthet.

Sättigt man eine Lösung von 3 Thln. Chloralhydrat in 1 Thl. Wasser mit Schwefelwasserstoff, so entsteht eine krystallinische, unangenehm mercaptanartig riechende Masse, welche durch Umkrystallisation aus Alkohol, Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff rhomboëdrische, bei 127 bis 128° C. schmelzende Krystalle von Chloralhydrosulfid: $(CCl^3{-}CH.OH)^2S$, liefert. Gelbes

Schwefelammonium ruft in wässeriger Chloralhydratlösung allmälig eine rothbraune Färbung und nach längerem Stehen einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Erwärmt man das Chloralhydrat längere Zeit am Rückflusskühler mit concentrirter wässeriger Blausäure, so entsteht unter Abspaltung von Wasser Chloralcyanhydrat: $CCl^3-CH<^{CN}_{OH}$. Concentrirte Salzsäure führt das Chloralcyanhydrat in Trichlormilchsäure: $CCl^3-CH(OH)-CO.OH$, über; Kalihydrat bildet in alkoholischer Lösung aus demselben Dichloressigsäure: $CHCl^2-CO.OH$, in wässeriger Lösung dagegen Chloroform, Cyanwasserstoff und Ameisensäure.

Zur Darstellung des Chloralcyanhydrats, dessen wässerige Lösung als Ersatz von Bittermandelwasser vorgeschlagen ist, lässt man die Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 1 Thl. Blausäure von 10 bis 12 Proc. einen Tag lang stehen, digerirt dann einige Stunden am Rückflusskühler, verdunstet hierauf die Mischung im Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus Schwefelkohlenstoff um. Farblose, dünne, bei 61° C. schmelzende Blättchen, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Trägt man in eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Chloralhydrat (165,5 Gewthle.) 1 Mol. Cyankalium (65 Gewthle.*) ein, oder fügt man umgekehrt zu 1 Mol. Cyankalium, welches sich unter absolutem Alkohol befindet, 1 Mol. Chloralhydrat, so vollzieht sich unter heftigem Aufkochen und Entweichen von Blausäure eine lebhafte Reaction, als deren Resultat Dichloressigsäure-Aethyläther: $CHCl^2-CO.OC^2H^5$ (Siedep. 154 bis 157° C.). und dichloressigsaures Kalium: $CHCl^2-CO.OK$, hervorgehen:

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl^3-CH(OH)^2} + KCN = \underset{\text{Dichloressigsäure}}{CHCl^2-CO.OH} + KCl + HCN$$

$$CHCl^2-CO.OH + C^2H^5.OH = CHCl^2-CO.OC^2H^5 + H^2O.$$

Ferrocyankalium (84 g) liefert die gleichen Producte wie Cyankalium, wenn es mit wässeriger Chloralhydratlösung (50 g Chloralhydrat, 250 g Wasser) am Rückflusskühler gekocht wird.

Mit Campher zusammen gerieben, bildet das Chloralhydrat eine dicke Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins, die durch Wasser allmälig wieder in die beiden Componenten zerlegt wird. Mit der sechsfachen Menge Glycerin auf 200° C. erhitzt, liefert Chloralhydrat Chloroform und senfölartig riechenden, bei 82° C. siedenden Ameisensäure-Allyläther: $H-CO.OC^3H^5$.

Anwendung. Das Chloralhydrat findet in concentrirter Lösung zum Aufhellen mikroskopischer Präparate, hauptsächlich aber als schlaferregendes Mittel arzneiliche Anwendung. Man glaubte früher diese Wirkung des Chloralhydrats auf die leichte Zersetzbarkeit desselben in Chloroform und ameisensaures Salz (vergl. oben) zurückführen zu sollen, indem man annahm, dass das alkalisch reagirende Blut eine solche Spaltung veranlasse. Diese Erklärung der Chloralhydratwirkung hat sich jedoch als unzutreffend erwiesen.

Nach dem Genusse von Chloralhydrat tritt im Harne die in seideglänzenden Nadeln krystallisirende, bei 142° C. schmelzende Urochloralsäure: $C^8H^{11}Cl^3O^7$, auf.

*) Entsprechend 83 Gewthln. käuflichen Cyankaliums.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt die Urochloralsäure in Trichloräthylalkohol: $C^2H^2Cl^3.OH$ (Siedep. 151° C.) und Glycuronsäure: $C^6H^{10}O^7$:

$$C^6H^{11}Cl^3O^7 + H^2O = C^2H^2Cl^3.OH + C^6H^{10}O^7.$$

Nachweis des Chloralhydrats.

Um den Nachweis des Chloralhydrats in einem Untersuchungsobjecte zu führen, unterwirft man letzteres nach genügender Verdünnung mit Wasser und nach Zusatz einer kleinen Menge Alhohol aus einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte der directen Destillation (I.). Sollte das Untersuchungsobject stark sauer oder alkalisch reagiren, so ist es vor der Destillation mit Magnesiumcarbonat, bezüglich mit Weinsäure zu neutralisiren oder schwach sauer zu machen.

Zur weiteren Erkennung des in dem Destillate (I.) befindlichen Chloralhydrats koche man ersteres mit etwas gebrannter Magnesia etwa $^1/_2$ Stunde lang am Rückflusskühler (vergl. Fig. 22 a. S. 148) und unterwerfe hierauf das Gemisch von Neuem der Destillation (II.).

Durch das Kochen mit gebrannter Magnesia wird das eventuell vorhandene Chloralhydrat in Chloroform und ameisensaures Magnesium: $(H—CO.O)^2Mg$, zerlegt:

$$2CCl^3—CH(OH)^2 + MgO = 2CHCl^3 + (H—CO.O)^2Mg + H^2O.$$

Von diesen beiden Spaltungsproducten kann alsdann das Chloroform leicht nach den auf S. 143 u. 144 angegebenen Reactionen in dem Destillate (II.) nachgewiesen werden. Zur Erkennung der gebildeten Ameisensäure dient der Destillationsrückstand von (II.). Zu diesem Behufe ist letzterer mit Wasser auszuziehen, die erzielte Lösung nach der Filtration auf ein kleines Volum einzudampfen und alsdann auf Ameisensäure zu prüfen (siehe dort).

Aus der Menge des nach obiger Gleichung gebildeten ameisensauren Magnesiums lässt sich auch die Menge des vorhanden gewesenen Chloralhydrats annähernd ermitteln. Zu diesem Behufe wasche man den Destillationsrückstand von (II.) sorgfältig mit heissem Wasser aus, und bestimme in dem eingedampften Filtrate das Magnesium in Gestalt von Magnesiumpyrophosphat (vergl. I. anorg. Theil, S. 692). Aus der Menge letzterer Verbindung ergiebt sich alsdann die entsprechende Menge Chloralhydrat nach dem Ansatze:

$$\underset{(222)}{Mg^2P^2O^7} : \underset{(662)}{4CCl^3—CH(OH)^2} = \frac{\text{gefundene Menge}}{Mg^2P^2O^7} : x.$$

Genauer gestaltet sich die quantitative Bestimmung des Chloralhydrats, wenn man das Destillat (I.) mit überschüssiger, chlorfreier alkoholischer Kalilösung versetzt, die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler kocht und hierauf das gebildete Chlorkalium, nach dem Verjagen des Alkohols, gewichts- oder maassanalytisch (nach Volhard, siehe I. anorg. Theil, S. 1003) bestimmt. 106,5 Gewthle. Cl = 165,5 Gewthln. $(CCl^3—CH(OH)^2)$. Vergl. auch S. 298.

Zum qualitativen Nachweise des Chloralhydrats in dem Destillate (I.) kann man auch versuchen, das vorhandene Chloral durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure in Acetaldehyd zu verwandeln, oder durch Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel zu erzeugen oder mit gelbem Schwefelammonium zu prüfen (siehe S. 296); indessen sind letztere Reactionen von geringerer Empfindlichkeit und Beweiskraft, als die im Vorstehenden beschriebene Ueberführung des Chlorals in Chloroform und ameisensaures Salz.

Prüfung des Chloralhydrats.

Das zu arzneilichen Zwecken bestimmte Chloralhydrat finde nur in Gestalt von lockeren, farblosen, vollkommen trockenen, an der Luft nicht feucht werdenden Krystallen Verwendung. Die sonstige Reinheit ergiebt sich aus folgenden Merkmalen:

Das Chloralhydrat schmelze bei 58° C. (vergl. I. anorg. Theil, S. 24); auf dem Platinbleche erhitzt, verflüchtige es sich vollständig, ohne dass die entweichenden Dämpfe sich dabei entzünden: Chloralalkoholat.

In Wasser löse sich das Chloralhydrat leicht auf, ohne dabei ölige Tropfen abzuscheiden. Beigemengtes Chloralalkoholat würde sich hierbei in öligen Tropfen ausscheiden, die sich nur langsam in Wasser lösen. Die Gegenwart von Chloralalkoholat macht sich auch beim gelinden Erwärmen von 1 g des zu prüfenden Chloralhydrats mit 1 ccm Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 durch die auftretende Gelbfärbung und die Entwickelung rother Dämpfe bemerkbar.

Neutrale Reaction. Die im Verhältnisse von 1:10 bereitete alkoholische (Alkohol von 90 bis 91 Proc.) Chloralhydratlösung verändere empfindliches, blaues Lackmuspapier durchaus nicht. Die wässerige Lösung besitzt schwach saure Reaction (vergl. oben).

Die im Verhältnisse von 1:10 bereitete alkoholische Chloralhydratlösung werde durch Silbernitratlösung nicht getrübt: Salzsäure, Chlorverbindungen.

Erwärmt man das Chloralhydrat mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so finde ohne Braunfärbung eine Zersetzung in Chloral und Wasser statt: fremde organische Chlorverbindungen, Chloralalkoholat etc.

Zur weiteren Controle der Reinheit kann eventuell der Gehalt des käuflichen Chloralhydrats an $CCl^3—CH(OH)^2$ maassanalytisch bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wäge man 2 bis 3 g des Chloralhydrats genau ab, löse es in wenig Wasser, füge 20 bis 30 ccm Normal-Kalilauge zu, erwärme gelinde und titrire den Ueberschuss an Normal-Kalilauge mit Normal-, beziehungsweise $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zurück. Jedes Cubikcentimeter Normal-Kalilauge, welches zur Zersetzung des Chloralhydrats verbraucht war:

$$\underset{165,5}{CCl^3—CH(OH)^2} + \underset{56}{KOH} = CHCl^3 + H—CO.OK + H^2O$$

entspricht 0,1655 g $CCl^3—CH(OH)^2$.

Spiritus aetheris chlorati.

Syn.: *Spiritus salis dulcis*, *Spiritus muriatico-aethereus*, versüsster Salzgeist, weingeisthaltiger schwerer Salzäther.

Unter dem Namen „Salzgeist“ oder „Salzäther“ sind seit langer Zeit Flüssigkeiten im arzneilichen Gebrauche, welche je nach ihrer Bereitung sehr verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Als sogenannten leichten Salzgeist bezeichnete man ein Product der Einwirkung von Salzsäure auf Aethylalkohol, welches seiner chemischen Natur nach im Wesentlichen als eine Lösung von Chloräthyl: C^2H^5Cl, in Aethylalkohol zu betrachten ist (vergl. S. 157). Die Bereitungsweise dieser Flüssigkeit durch Destillation von Aethylalkohol mit concentrirter Salzsäure lehrte bereits Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert kennen. Die späteren Vorschriften von Glauber, Börhave, Pott, Rouelle, Wiegleb,

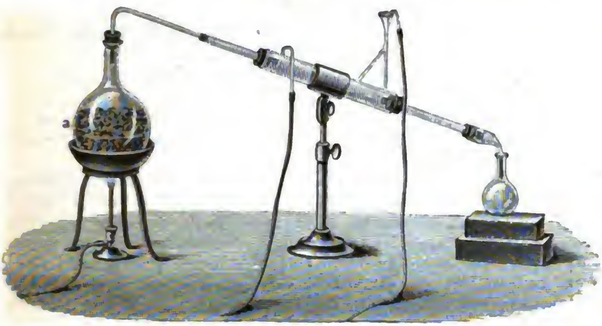
Woulffe und Anderen sind nur Modificationen und Verbesserungen der von Basilius Valentinus gemachten Angaben.

Von jenem leichten Salzgeiste ist der sogenannte schwere Salzgeist oder schwere Salzäther zu unterscheiden, welcher durch Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol erzeugt wird und seiner Natur nach als ein Gemenge von Abkömmlingen des Chlorals mit Acetal, Chloracetalen etc. zu betrachten ist.

Scheele und Westrumb, welche zuerst die Bereitung des schweren Salzäthers 1783 lehrten, unterwarfen ein erkaltetes Gemisch aus 10 Thln. absoluten Alkohols und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure mit 13 Thln. Kochsalz und 6 bis 8 Thln. gepulverten Braunsteins der directen Destillation, schüttelten das Destillat mit Wasser, entwässerten das abgeschiedene Oel mit Chlorcalcium und rectificirten alsdann dasselbe.

Die gegenwärtig noch unter dem Namen „*Spiritus aetheris chlorati* etc." arzneilich verwandte Flüssigkeit ist zu betrachten als eine Lösung des sogenannten schweren Salzgeistes in Alkohol, d. h. als eine alkoholische Lösung

Fig. 32.



einer Reihe von Producten, die durch Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol gebildet werden. Die Natur und das Mengenverhältniss dieser Producte ist ein verschiedenes, je nach der Art der Chloreinwirkung, je nach der Temperatur, welche dabei obwaltet, je nach der Dauer derselben und je nach der Stärke des verwendeten Aethylalkohols. Der nach der *Pharmac. germ. Ed. I.* bereitete *Spiritus aetheris chlorati* enthält als wesentlichsten Bestandtheil Chloralhydrat und Chloralalkoholat, neben wechselnden Mengen von Chloräthyl, höheren Chlorsubstitutionsproducten des Aethans, Acetaldehyd, Essigsäureäthyläther, Acetal, Chlorsubstitutionsproducten des Acetals und anderen Verbindungen.

Darstellung. Nach der *Pharmac. germ. Ed. I.* bringt man Braunstein in haselnussgrossen Stücken in solcher Menge in einen Kolben *a* (Fig. 32), dass derselbe von einem Gemische aus 6 Thln. roher Salzsäure (vom specif. Gewichte 1,16 bis 1,17, entsprechend 30 bis 33 Proc. HCl) und 24 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. nicht bedeckt wird, sondern aus der Flüssigkeit hervorragt, verbindet alsdann den Kolben mit einem Liebig'schen Kühler und destillirt im Sandbade 25 Thle. ab. Das auf diese Weise gewonnene Destillat werde durch

Schütteln mit etwas gebrannter Magnesia von freier Säure befreit und hierauf aus dem Wasserbade rectificirt, so dass 21 Thle. Destillat erhalten werden.

Nachstehende Gleichungen mögen einen Theil der zahlreichen Processe veranschaulichen, welche sich bei der Bereitung des *Spiritus aetheris chlorati* nach obiger Vorschrift vollziehen.

Das durch Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein nach obiger Bereitungsweise gebildete Chlor:

$$MnO^2 + 4HCl = 2Cl + MnCl^2 + 2H^2O$$

führt einen Theil des Aethylalkohols in Chloral, bezüglich in Chloralhydrat: $CCl^3—CH(OH)^2$, und Chloraläthylalkoholat: $CCl^3—CH<^{OH}_{O.C^2H^5}$, über (vergl. S. 292).

Ein anderer Theil des Aethylalkohols wird durch den Aldehyd, welcher durch die oxydirende Wirkung des Chlors gebildet wird, in Acetal: $CH^3—CH<^{O.C^2H^5}_{O.C^2H^5}$ (siehe S. 291), verwandelt, welches seinerseits in Folge der Substitution von Wasserstoffatomen durch Chlor theilweise in gechlorte Acetale: Mono-, Di- und Trichloracetal, übergeht.

Das in dem *Spiritus aetheris chlorati* vorhandene Chloräthyl: C^2H^5Cl, verdankt im Wesentlichen seine Entstehung wohl der Einwirkung der Salzsäure auf Aethylalkohol:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + HCl = \underset{\text{Chloräthyl.}}{C^2H^5Cl} + H^2O$$

Ein Theil des auf diese Weise gebildeten Chloräthyls erleidet jedoch durch Eintritt von Chlor an Stelle von Wasserstoff eine Umwandlung in chlorreichere Substitutionsproducte des Aethans.

Aus Vorstehendem wird zur Genüge ersichtlich sein, dass die Zusammensetzung des *Spiritus aetheris chlorati* eine sehr mannigfaltige und je nach den bei der Darstellung obwaltenden Bedingungen auch eine sehr verschiedene sein kann. Schon kleine Schwankungen in der Destillationstemperatur oder kleine Unterschiede in der Ausführung der Destillation können nicht nur bewirken, dass der eine oder der andere obiger Processe bald mehr oder minder in den Vordergrund tritt, sondern dass sich nebenher noch weitere Reactionen, wie Bildung von Acetaldehyd, Essigsäure, Essigsäure-Aethyläther etc., vollziehen.

Da die Hauptmenge des angewendeten Aethylalkohols bei obiger Bereitungsweise unverändert überdestillirt, so bildet das schliesslich resultirende Destillat nur eine mehr oder minder stark verdünnte alkoholische Lösung obiger Producte.

Eigenschaften. Der *Spiritus aetheris chlorati* ist eine farblose, völlig flüchtige, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherischem Geruche und brennendem Geschmacke. Das specif. Gewicht desselben beträgt 0,838 bis 0,842.

Der *Spiritus aetheris chlorati* werde in gut verschlossenen, ganz angefüllten kleinen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Spiritus aetheris chlorati* ergiebt sich durch die vollkommene Farblosigkeit, die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction, das richtige specifische Gewicht und das Nichtgetrübtwerden durch Silbernitratlösung. Eine Beimengung von *Spiritus aetheris nitrosi* würde sich in dem *Spiritus aetheris chlorati* leicht bei der Schichtung des letzteren mit einem gleichen Volum frisch bereiteter, salzsäurehaltiger Eisenvitriollösung durch eine an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten allmälig eintretende braune Zone zu erkennen geben (siehe dort).

Chloralammoniak (Chloralamid): $CCl^3-COH + NH^3$ oder $CCl^3-CH<^{OH}_{NH^2}$, bildet kleine, bei 82 bis 84° C. schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser sind. Durch heisses Wasser wird das Chloralammoniak in Chloroform und Ammoniumformiat zersetzt. Zur Darstellung desselben leitet man unter Abkühlung trockenes Ammoniakgas in eine Lösung von Chloralanhydrid in Chloroform.

Wird Chloralhydrat mit trockenem Ammoniumacetat bis zum Kochen erhitzt und das Reactionsproduct in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag von Chloralimid: $CCl^3-CH=NH$, aus. Letzteres ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Erhitzen von Chloralammoniak auf 100°, oder durch Erwärmen von 5 Thln. Chloralammoniak mit 2 Thln. Chloral.

Chloralformamid: $CCl^3-COH+H-CO.NH^2$ oder $CCl^3-CH<^{OH}_{NH.CHO}$.

Moleculargewicht: 192,5.

(In 100 Thln., CCl^3-COH: 76,62; $H-CO.NH^2$: 23,38.)

Chloralum formamidatum.

Das Chloralformamid entsteht durch directe Addition, wenn gleiche Molecüle Chloralanhydrid und Formamid zusammengebracht werden:

$$CCl^3-COH + H-CO.NH^2 = CCl^3-CH<^{OH}_{NH.CHO}.$$

Dasselbe bildet glänzende, farblose, bei 115° C. schmelzende Krystalle, welche sich in 10 Thln. kalten Wassers und in 1,5 Thln. Alkohol von 96 Proc. zu einer etwas bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Wasser von mehr als 60° C. zersetzt es in seine Componenten (bezüglich in Chloralhydrat und Ammoniumformiat). Dasselbe findet bei der Destillation statt. Aetzalkalien zersetzen das Chloralformamid in Chloroform, Ammoniak und Alkaliformiat; verdünnte Säuren sind dagegen ohne Einfluss. Das Chloralformamid wird fälschlicher Weise auch als Chloralamid bezeichnet.

Prüfung. Die Reinheit des Chloralformamids ergiebt sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt, die Flüchtigkeit (ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln), die neutrale Reaction der alkoholischen Lösung (1 : 10) und die Indifferenz derselben gegen Silbernitratlösung.

Chloralharnstoff: $CCl^3-COH + CO(NH^2)^2$, entsteht, wenn man wässerige, concentrirte Harnstofflösung (etwas im Ueberschuss) mit wässeriger Chloralhydratlösung versetzt und das Gemisch freiwillig verdunsten lässt. Farblose, rhombische, gegen 150° C. schmelzende Krystalle, welche sich leicht in der Wärme, schwerer in der Kälte in Wasser und Alkohol lösen. Eine zweite Verbindung: $2CCl^3-COH + CO(NH^2)^2$, entsteht beim Erhitzen von 2 Mol. Chloralanhydrid mit 1 Mol. Harnstoff auf 100° C. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, gegen 190° C. schmelzenden, sechsseitigen Tafeln oder Nadeln.

Als Somnal wird eine aus Chloral, Alkohol und Urethan bestehende Arzneimischung als Schlafmittel angepriesen.

Chloraloxime. Wird Chloralanhydrid mit Aldoximen (siehe S. 283) oder Acetoximen (siehe S. 309) zusammengebracht, so findet eine directe Vereinigung der Componenten zu sogenannten „Chloraloximen“ statt, z. B.:

$$CCl^3{-}COH + CH^3{-}CH{=}N\,.\,OH = CCl^3{-}C{\begin{matrix}{/}H\\ {-}OH\\ {\backslash}O\,.\,N{=}CH{-}CH^3\end{matrix}}$$

Chloral — Aldoxim — Chloral-Acetaldoxim.

Diese Verbindungen, welche arzneilich empfohlen werden, sind in Alkohol und in Aether leicht, weniger leicht in Wasser löslich. In der Wärme werden sie durch Wasser gespalten. Aus Petroleumäther können diese Chloraloxime leicht umkrystallisirt werden. Chloral-Acetaldoxim: [$CCl^3{-}COH + CH^3{-}CH{=}N\,.\,OH$] schmilzt bei 74° C.; Chloral-Benzaldoxim: [$CCl^3{-}COH + C^6H^5{-}CH{=}N\,.\,OH$], bei 62° C.; Chloral-Acetoxim: [$CCl^3{-}COH + (CH^3)^2{=}CN\,.\,OH$], bei 72° C.; Chloral-Campheroxim: [$CCl^3{-}COH + C^{10}H^{16}{=}N\,.\,OH$] bei 98° C.

Bromal: $CBr^3{-}COH$.

Syn.: *Bromalum*, *Bromalum anhydricum*, Tribromacetaldehyd.

Geschichtliches. Das Bromal und das Bromalhydrat ist im Jahre 1832 von Löwig entdeckt worden.

Darstellung. Die Darstellung des Bromals geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die des Chlorals, indem man Brom im dampfförmigen Zustande in Aethylalkohol so lange einleitet, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff nachlässt. Das auf diese Weise schliesslich resultirende Product wird alsdann zunächst der Destillation im Wasserbade, schliesslich im Sandbade unterworfen, und werden hierbei die zwischen 165 und 180° C. übergehenden Fractionen gesondert. Aus letzterem Antheile lässt sich dann das Bromal durch wiederholte fractionirte Destillation rein erhalten.

Neben Bromal und Bromwasserstoff entstehen bei der Einwirkung von dampfförmigem Brom auf Aethylalkohol als Nebenproducte: Bromäthyl: C^2H^5Br, bromirte Bromäthyle, Bromoform: $CHBr^3$, Bromkohlenstoff: CBr^4, Dibromessigsäure: $CHBr^2{-}CO\,.\,OH$, etc.

Das Bromal kann auch in der Weise bereitet werden, dass man nach und nach 30 bis 40 Thle. flüssigen Broms in 10 Thle. gut abgekühlten, absoluten Aethylalkohols einträgt und das Gemisch 12 bis 14 Tage bei Seite stellt. Nach dieser Zeit destillirt man von dem Gemische $^3/_4$ ab, mischt den Destillationsrückstand mit 2 Thln. warmen destillirten Wassers, lässt die Flüssigkeit 12 bis 24 Stunden in einer flachen Schale stehen und sammelt alsdann die ausgeschiedenen Krystalle von Bromalhydrat. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle können leicht durch Umkrystallisation gereinigt und durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure in Bromalanhydrid übergeführt werden.

Eigenschaften. Das Bromal ist eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung bei 172 bis 173° C. siedet und bei —20° noch nicht erstarrt. In seinem Verhalten zeigt dasselbe die grösste Aehnlichkeit mit dem Chloral. Specif. Gewicht 3,34. Mit Wasser liefert das Bromal ein krystallinisches Hydrat, das Bromalhydrat $CBr^3{-}CH{<}^{OH}_{OH}$, welches durch Umkrystallisiren in grosse Krystalle von der Form des Kupfervitriols verwandelt werden kann. Dieselben schmelzen bei 53,5° C., sind nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfallen schon bei 100 bis 110° in Bromal und Wasser.

Bei der Behandlung mit ätzenden Alkalien geht das Bromal in Bromoform und in ameisensaures Salz über; bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Tribromessigsäure: $CBr^3{-}CO\,.\,OH$.

Wird Bromal mit absolutem Alkohol gemischt, so entsteht unter starker Erwärmung Bromaläthylalkoholat: $CBr^3—CH<^{OH}_{O.C^2H^5}$, als ein in dicken Nadeln krystallisirender, bei 44° C. schmelzender Körper.

Das Bromalhydrat findet nur sehr beschränkte arzneiliche Anwendung, da es als schlaferregendes Mittel dem Chloralhydrat bedeutend nachsteht.

Ein dem Chloral und dem Bromal entsprechendes Jodal (Trijodacetaldehyd): $CJ^3—COH$, ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Durch Erhitzen von Chloral und Jodkalium entsteht nur Chloroform.

Der Propionsäurealdehyd: $CH^3—CH^2—COH$ (Propylaldehyd, Propylidenoxyd), welcher bei der Oxydation des normalen Propylalkohols entsteht, ist eine farblose, bei 49° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,8064 bei 15° C. Propylbromalhydrat: $C^3H^3Br^3O + 2H^2O$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 61,5° C. schmelzen.

Der normale Buttersäurealdehyd: $CH^3—CH^2—CH^2—COH$ (normaler Butylaldehyd, Butylidenoxyd), entsteht bei der trockenen Destillation eines innigen Gemenges aus den Calciumsalzen der normalen Buttersäure und der Ameisensäure. Farblose, bei 74° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,817 bei 20°.

Butylchloral: $C^4H^5Cl^3O$.

Moleculargewicht: 175,5.

(In 100 Thln., C: 27,35; H: 2,85; O: 9,12; Cl: 60,68.)

Syn.: *Butylochloralum*, *Chloralum butyli*, Trichlorbutylaldehyd (Crotonchloral).

Geschichtliches. Das Butylchloral ist im Jahre 1870 durch Krämer und Pinner entdeckt und zunächst als Crotonchloral bezeichnet worden, da man dasselbe anfänglich irrthümlicherweise als Trichlorcrotonsäurealdehyd: $C^4H^3Cl^3O$, betrachtete. Die späteren Untersuchungen von Pinner (1875) zeigten jedoch, dass diese Verbindung zwei Atome Wasserstoff mehr enthält, als man ursprünglich annahm, mithin dieselbe nicht als ein Abkömmling des Crotonsäurealdehyds: C^4H^6O, sondern des normalen Buttersäurealdehyds: C^4H^8O, zu betrachten und daher als Trichlorbutylaldehyd oder Butylchloral zu bezeichnen ist.

Darstellung. Behufs Gewinnung des Butylchlorals leitet man in Acetaldehyd, besser noch in Paraldehyd (s. S. 289), einen langsamen Strom trockenen Chlorgases so lange ein, als dasselbe noch davon absorbirt wird. Im Anfange der Operation ist eine sehr sorgfältige Abkühlung des Aldehyds erforderlich, gegen Ende derselben muss die Flüssigkeit vorsichtig erwärmt, schliesslich sogar die Temperatur auf 100° gesteigert werden. Die Reinigung der durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd erhaltenen Producte kann durch fractionirte Destillation geschehen, jedoch ist es vortheilhafter, das Rohproduct mit concentrirter Schwefelsäure zu schütteln und nur die sich abhebende obere Schicht zu fractioniren oder, falls man die obere Schicht von der Schwefelsäure nicht trennen kann, die ganze Masse der Destillation zu unterwerfen.

Die Bildung des Butylchlorals ist wahrscheinlich auf folgende Gleichungen zurückzuführen:

a) $2C^2H^4O = C^4H^6O + H^2O$

Acetaldehyd Crotonaldehyd Wasser

b) $C^4H^6O + 2Cl = C^4H^5ClO + HCl$
Crotonaldehyd Chlor Monochlorcrotonaldehyd Chlorwasserstoff

c) $C^4H^5ClO + 2Cl = C^4H^5Cl^3O$ *)
Monochlorcrotonaldehyd Chlor Trichlorbutylaldehyd oder Butylchloral.

Eigenschaften. Das Butylchloral bildet eine farblose, ölige, eigenthümlich, dem Chloral ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 163 bis 165° C. siedet. Mit Wasser verbindet sich das Butylchloral zu einem krystallinischen Hydrat, $C^4H^5Cl^3O + H^2O$; mit Aethylalkohol geht es nur schwierig eine Verbindung ein. Aetzende Alkalien führen das Butylchloral in Dichlorpropylen oder Dichlorallylen: $C^3H^4Cl^2$, (Siedep. 75° C.) und in ameisensaures Salz über:

$$C^4H^5Cl^3O + 2KOH = C^3H^4Cl^2 + H{-}CO.OK + H^2O + KCl.$$

Salpetersäure verwandelt das Butylchloral in Trichlorbuttersäure: $C^4H^5Cl^3O^2$, welche in farblosen, strahlig vereinigten, bei 44° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Constitution des Butylchlorals findet in der Formel $CH^3{-}CHCl{-}CCl^2{-}COH$ Ausdruck.

Butylchloralhydrat: $C^4H^5Cl^3O + H^2O$.

Moleculargewicht: 193,5.

(In 100 Thln., C: 24,80; H: 3,62; O: 16,54; Cl: 55,04) oder ($C^4H^5Cl^3O$: 90,70; H^2O: 9,30.)

Syn.: *Butylochloralum hydratum, Chloralum butyli hydratum,* (Crotonchloralhydrat).

Bringt man das Butylchloral (9 Thle.) mit Wasser (1 Thl.) zusammen, so vereinigt es sich mit letzterem, wenn auch nicht so schnell, wie das gewöhnliche Chloral, zu einer festen, krystallinischen Masse, welche leicht durch Umkrystallisation aus heissem Wasser zu reinigen ist. Das Butylchloralhydrat bildet, aus Wasser umkrystallisirt, blendend weisse, seideglänzende, sehr dünne, süsslich riechende, bitterlich schmeckende Blättchen, welche bei 78° C. unter Spaltung in Wasser und Butylchloral schmelzen.

Das Butylchloralhydrat ist in kaltem Wasser schwer (etwa 1:30), in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich mit grosser Leichtigkeit. Bei der Destillation zerfällt es in Butylchloral und Wasser. In Alkohol löst sich das Butylchloralhydrat leicht auf, und krystallisirt aus dieser Lösung unverändert wieder heraus. Seine Dämpfe greifen die Schleimhäute und die Augen heftig an. Gegen Agentien verhält sich das Butylchloralhydrat ebenso, wie das Butylchloral. Wird das Butylchloralhydrat mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin übergossen, so verwandelt es sich in ein öliges, in Wasser unlösliches Oxim: $C^3H^4Cl^3{-}CH{=}N.OH$, welches aus Ligroin in Octaëdern, die bei 65° C. schmelzen, krystallisirt.

Das Butylchloralhydrat findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung, da es in ähnlicher Weise wirkt, wie das gewöhnliche Chloralhydrat. Nach dem

---

*) Vielleicht entsteht hierbei auch zunächst Monochloraldehyd: C^2H^3ClO, und aus diesem erst Monochlorcrotonaldehyd: C^4H^5ClO:

$$C^2H^4O + 2Cl = C^2H^3ClO + HCl$$
$$C^2H^4O + C^2H^3ClO = H^2O + C^4H^5ClO.$$

Genusse des Butylchloralhydrats tritt im Harne die in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Urobutylchloralsäure: $C^{10}H^{15}Cl^{3}O^{7}$, auf. Letztere zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Trichlorbutylalkohol: $C^{4}H^{7}Cl^{3}O$ (Schmelzp. 61,5° C.), und in Glycuronsäure: $C^{6}H^{10}O^{7}$:

$$C^{10}H^{15}Cl^{3}O^{7} + H^{2}O = C^{4}H^{7}Cl^{3}O + C^{6}H^{10}O^{7}.$$

Prüfung. Das Butylchloralhydrat bilde weisse, lockere, vollkommen trockene Krystallblättchen, welche vollkommen flüchtig sind und bei 78° C. schmelzen. Die alkoholische Lösung (1:10) besitze neutrale Reaction und werde auf Zusatz von Silbernitratlösung nicht getrübt: Salzsäure, fremde Chlorverbindungen. Beim gelinden Erwärmen mit concentrirter, reiner Schwefelsäure trete keine Braunfärbung, sondern nur eine Abscheidung von farblosen, öligen Tropfen des Butylchlorals ein: fremde Chlorverbindungen.

Der Isobuttersäurealdehyd: $\begin{matrix}CH^{3}\\CH^{3}\end{matrix}{>}CH{-}COH$ (Isobutylaldehyd, Isobutylidenoxyd), welcher bei der Oxydation des primären Isobutylalkohols gebildet wird, siedet bei 62° C.

Der normale Valeriansäurealdehyd: $CH^{3}{-}CH^{2}{-}CH^{2}{-}CH^{2}{-}COH$, siedet bei 102° C.; der Isovaleriansäurealdehyd: $\begin{matrix}CH^{3}\\CH^{3}\end{matrix}{>}CH{-}CH^{2}{-}COH$ (Valeral), bei 92,5° C.; der Capronsäurealdehyd: $C^{6}H^{12}O$ (Hexylaldehyd), bei 128° C.

Der Oenanthylsäurealdehyd: $C^{7}H^{14}O$ (Heptylaldehyd, Oenanthaldehyd, Oenanthol), wird durch trockene Destillation des Ricinusöles, namentlich im luftverdünnten Raume, erhalten. Derselbe siedet bei 154° C., und hat ein specif. Gewicht von 0,827 bei 17° C.

Der Palmitinsäurealdehyd: $C^{16}H^{32}O$ (Palmitylaldehyd, Cetylaldehyd), ist eine weisse, krystallinische, bei 58,5° C. schmelzende Masse.

2. Doppelaldehyde (Dialdehyde): $C^{n}H^{2n-2}O^{2}$ oder $C^{n}H^{2n}(COH)^{2}$.

Ebenso, wie man die einfachen Aldehyde betrachten kann als Kohlenwasserstoffe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe COH ersetzt ist, kann man die bisher nur wenig bekannten Doppelaldehyde ansehen als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch die Gruppe COH ersetzt sind. Die Doppelaldehyde bilden (neben Alkoholsäuren) die intermediären Oxydationsproducte der primären Glycole. Bei der Oxydation liefern sie zweibasische Säuren. In ihrem Verhalten zeigen die Doppelaldehyde, soweit sie bekannt sind, grosse Aehnlichkeit mit den einfachen Aldehyden.

Als das Anfangsglied der Reihe der Doppelaldehyde: $C^{n}H^{2n-2}O^{2}$, ist der Aldehyd der Oxalsäure, das Glyoxal: $\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}$, zu betrachten.

Das Glyoxal entsteht neben Glycolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylenglycol, auf Aethylalkohol, sowie auf Aldehyd und Paraldehyd.

$\begin{matrix}CH^{2}.OH\\|\\CH^{2}.OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH^{2}.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}COH\\|\\CO.OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}$
Aethylenglycol	Glycolsäure	Glyoxylsäure	Glyoxal	Oxalsäure.

Das Glyoxal ist eine farblose, zerfliessliche Masse, welche bei der Oxydation zunächst Glyoxylsäure als syrupartige Flüssigkeit, und weiter Oxalsäure liefert.

Mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak verbindet sich das Glyoxal zu Glyoxalin: $\begin{array}{l} CH{-}NH \\ | \\ CH{-}N \end{array}\!\!>\!CH$, welches in farblosen, bei 88 bis 89° schmelzenden Prismen krystallisirt. Neben Glyoxalin entsteht Glycosin: $C^6H^6N^4$, als amorphe Masse mit basischen Eigenschaften. Hydroxylamin führt das Glyoxal in Glyoxim: $\begin{array}{l} CH{=}N.OH \\ | \\ CH{=}N.OH \end{array}$, über; farblose, rhombische, bei 178° C. schmelzende Krystalle.

Ausser dem Glyoxal kennt man von der Gruppe der Doppelaldehyde $C^nH^{2n-2}O^2$ bis jetzt keine weiteren Vertreter.

Als Oxyaldehyde oder Aldehydalkohole sind der Glycolsäurealdehyd: $CH^2{}^{OH}_{COH}$, (nur in wässeriger Lösung bisher bekannt; durch Einwirkung von kaltem Barytwasser auf Monobromaldehyd entstehend) und das Aldol: $C^3H^6{}^{OH}_{COH}$, aufzufassen (vergl. S. 290). Dickes, in Wasser leicht lösliches Oel.

---

g) Ketone.

(Acetone.)

Als Ketone oder Acetone bezeichnet man eine Gruppe organischer Verbindungen, welche aus zwei einwerthigen Alkoholradicalen bestehen, die durch die zweiwerthige Gruppe CO, die „Carbonylgruppe“, zusammengehalten werden. Sind die beiden Alkoholradicale in den Ketonen die gleichen, so bezeichnet man letztere als einfache Ketone, sind dieselben von einander verschieden, so nennt man sie gemischte Ketone, z. B.:

$$\begin{array}{cccc} CH^3 & C^2H^5 & CH^3 & CH^3 \\ | & | & | & | \\ CO & CO & CO & CO \\ | & | & | & | \\ CH^3 & C^2H^5 & C^2H^5 & C^3H^7 \end{array}$$

Einfache Ketone — Gemischte Ketone.

Die Ketone stehen in naher Beziehung zu den Aldehyden, indem man sie auffassen kann als Aldehyde, in denen das Wasserstoffatom der Gruppe COH durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist; z. B.:

$$\begin{array}{cc} CH^3 & CH^3 \\ | & | \\ C{=}O & C{=}O \\ | & | \\ H & CH^3 \end{array}$$

Acetaldehyd — Dimethylketon.

Wie bereits S. 170 erörtert ist, sind die Ketone die ersten Oxydationsproducte der **secundären** Alkohole, indem bei vorsichtiger Oxydation die für letztere Verbindungen charakteristische Gruppe CH.OH durch Verlust zweier Wasserstoffatome in CO übergeht, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + H^2O$$

Secundärer Propylalkohol — Dimethylketon.

Behandelt man umgekehrt die Ketone wieder mit nascirendem Wasserstoff, z. B. die wässerige oder die verdünnte alkoholische Lösung derselben mit Natriumamalgam, so nehmen sie zwei Atome Wasserstoff auf und gehen dadurch wieder in secundäre Alkohole über, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Dimethylketon — Secundärer Propylalkohol.

Ausser durch vorsichtige Oxydation der secundären Alkohole lassen sich die Ketone noch durch folgende allgemeine Darstellungsweisen bereiten:

1. Durch trockene Destillation der Calciumsalze der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ (der Fettsäuren). Aus dem Calciumsalze nur **einer** einbasischen Säure entsteht dabei ein **einfaches Keton**, aus den Calciumsalzen zweier verschiedener Säuren (mit Ausschluss der Ameisensäure, vergl. Aldehyde S. 282) dagegen ein **gemischtes Keton**, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \end{matrix}\right\}Ca = CH^3-CO-CH^3 + CaCO^3$$

Essigsaures Calcium — Dimethylketon — Kohlensaures Calcium

$$\left.\begin{matrix} CH^3-CO.O \\ CH^3-CO.O \end{matrix}\right\}Ca + \left.\begin{matrix} C^2H^5-CO.O \\ C^2H^5-CO.O \end{matrix}\right\}Ca = 2(CH^3-CO-C^2H^5) + 2CaCO^3$$

Essigsaures Calcium — Propionsaures Calcium — Methyl-Aethyl-keton — Kohlensaures Calcium.

Den auf diese Weise gebildeten gemischten Ketonen sind jedoch immer grössere oder kleinere Mengen der entsprechenden einfachen Ketone beigemengt.

Stearin-, Palmitin-, Laurin- und Capronsäure gehen auch beim Erhitzen mit einer berechneten Menge P^2O^5 auf 200 bis 250° C. direct in Ketone über, z. B.:

$$2C^{17}H^{35}-CO.OH = (C^{17}H^{35})^2CO + CO^2 + H^2O$$

Stearinsäure — Stearon.

2. Durch Einwirkung der Zinkverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale (siehe S. 82) auf die Chloride einbasischer Säuren, z. B.:

$$Zn(CH^3)^2 + 2CH^3-COCl = 2CH^3-CO-CH^3 + ZnCl^2$$

Zinkmethyl — Acetylchlorid — Dimethylketon — Chlorzink.

Das Einwirkungsproduct muss jedoch **sofort** durch Wasser zerlegt werden, da andernfalls tertiäre Alkohole entstehen (vergl. S. 175).

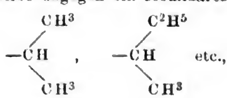
Ueber Ketonbildung mit Hülfe von Acetessigäther siehe dort.

Eigenschaften. Die kohlenstoffärmeren Ketone (bis zu C^{13}) sind farblose, aromatisch und zugleich ätherisch riechende, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten. Die kohlenstoffreicheren Ketone sind fest und krystallisirbar. Viele Ketone (besonders die, welche eine Methylgruppe: CH^3, enthalten) gehen, ebenso wie die Aldehyde, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen ein. Auf ammoniakalische Silberlösung wirken dieselben dagegen nicht ein, ebenso wenig liefern sie bei der Behandlung mit Kalihydrat den Aldehydharzen ähnliche Körper. Die Ketone zeigen keine Neigung zur Polymerisation. Durch Oxydationsmittel werden die Ketone im Vergleiche mit den Aldehyden nur schwierig angegriffen. Energische Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumdichromat und Schwefelsäure, spalten die Ketone, und verwandeln sie dabei, zum Unterschiede von den Aldehyden, siehe S. 281, in **mindestens zwei Säuren** von meist ungleichem Kohlenstoffgehalte, indem die Gruppe CO mit dem einen Alkoholradicale in Verbindung bleibt und mit diesem zusammen in die entsprechende einbasische Säure übergeht, während das andere Alkoholradical für sich oxydirt wird.

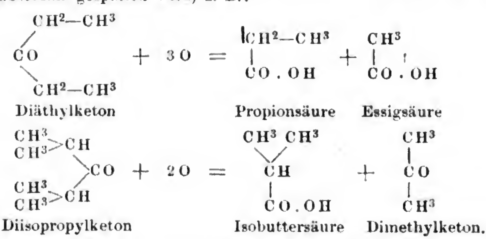
Ist das von dem Carbonyl: CO, abgespaltene Alkoholradical ein primäres, z. B.:

$$CH^3{-}CH^2{-},\quad CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}\ \text{etc.},$$

so geht es bei der Oxydation in eine einbasische Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalte über, ist dasselbe dagegen ein secundäres, z. B.:



so verwandelt sich dieses zunächst in ein Keton, welches dann bei weiterer Oxydation abermals gespalten wird, z. B.:



Sind die beiden Alkoholradicale in einem Keton verschiedene, wie bei den gemischten Ketonen, so bleibt bei der Oxydation die Gruppe CO bei dem kohlenstoffärmeren Alkoholradicale. Methylhaltige Ketone liefern daher bei der Oxydation stets Essigsäure.

Rauchende Salpetersäure führt die Ketone bei sorgfältiger Abkühlung in Nitroethane über (siehe dort). Ammoniak wirkt schwieriger auf die Ketone ein, als auf die Aldehyde; unter Wasserabspaltung wirken

2 oder 3 Molecüle Keton auf 1 Molecül Ammoniak ein: Acetonbasen.

Mit Hydroxylamin verbinden sich die Ketone unter den gleichen Bedingungen wie die Aldehyde (siehe S. 283) zu Acetoximen, meist festen, leicht flüchtigen Körpern, z. B.:

$$(CH^3)^2CO + NH^2.OH = (CH^3)^2C{=}N.OH + H^2O$$

Aceton Hydroxylamin Acetoxim.

Die Acetoxime oder Ketoxime werden durch Kochen mit Säuren wieder in ihre Componenten gespalten. Natriumamalgam erzeugt primäre Monamine. Essigsäureanhydrid bildet durch Ersatz des H-Atoms der N.OH-Gruppe durch Acetyl: C^2H^3O, Acetylderivate (Unterschied von den Aldoximen siehe S. 283).

Auch mit Phenylhydrazin verbinden sich die Ketone, ähnlich wie die Aldehyde zu Phenylhydrazonen. Cyanwasserstoff verbindet sich mit den Ketonen zu Nitrilen der Oxysäuren (siehe dort).

Das kohlenstoffärmste Keton ist das Dimethylketon oder Aceton: $CH^3{-}CO{-}CH^3$, welches von allen Ketonen am besten untersucht ist.

Dimethylketon: $CH^3{-}CO{-}CH^3$.

Moleculargewicht: 58.

(In 100 Thln., C: 62,07; H: 10,34; O: 27,59.)

Syn.: *Acetonum*, *Spiritus pyro-aceticus*, *Liquor pyro-aceticus*, *Alcohol aceti*, Aceton, Essigalkohol, Mesitalkohol, Mesitgeist.

Geschichtliches. Das Auftreten von Aceton bei der Destillation des essigsauren Bleis scheint schon im 15. Jahrhundert beobachtet zu sein. Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, wo das Aceton von Neuem als *Spiritus pyro-aceticus* auftauchte, hat man demselben jedoch wenig Beachtung zu Theil werden lassen. Die Zusammensetzung des Acetons ermittelte zuerst Liebig im Jahre 1832, nachdem er zuvor gelehrt hatte, dasselbe im reinen Zustande darzustellen.

Das Aceton kommt vor in dem Harne von Fieberkranken und besonders in dem der Diabetiker (vielleicht nur als Zersetzungsproduct der Acetessigsäure). Es bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und ist daher im rohen Methylalkohol und im rohen Holzessig enthalten. Auch andere organische, kohlenstoffreiche Stoffe liefern bei der trockenen Destillation Aceton, namentlich wenn letztere unter Zusatz von Aetzkalk zur Ausführung gelangt, so z. B. Zucker, Gummi, Weinsäure, Citronensäure etc. Aceton wird ferner gebildet bei der Oxydation des secundären Propylalkohols (siehe S. 238), beim Lösen von Allylen $CH^3.C{\equiv}CH$ in Schwefelsäure und darauf folgende Destillation mit Wasser, bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid (vergl. oben), und besonders bei der trockenen Destillation der essigsauren Salze.

Ausser aus dem rohen Holzgeiste wird Rohaceton auch als Nebenproduct gewonnen bei der Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol,

mittelst Eisen und Essigsäure, und darauffolgender Destillation mit Aetzkalk.

Darstellung. Um Aceton darzustellen, erhitzt man am besten trockenes essigsaures Calcium in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase oder zweckmässiger noch in einer flachen eisernen Retorte oder in einem eisernen Rohre zur schwachen Rothgluth:

$$\left.\begin{matrix} CH^3{-}CO\,.\,O \\ CH^3{-}CO\,.\,O \end{matrix}\right\}Ca = CH^3{-}CO{-}CH^3 + CaCO^3$$

Essigsaures Calcium — Aceton — Kohlensaures Calcium.

Das auf diese Weise, bei sorgfältiger Abkühlung, erhaltene Destillat wird mit Chlorcalcium entwässert, alsdann der fractionirten Destillation unterworfen, und werden hierbei die zwischen 56 und 58⁰ übergehenden Antheile gesondert.

Um das Aceton vollkommen chemisch rein zu erhalten, ist es erforderlich, das in obiger Weise gereinigte Product durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium in die krystallinische Doppelverbindung mit letzterem überzuführen, diese abzupressen, mit Alkohol und Aether zu waschen, zu trocknen und alsdann durch Destillation mit concentrirter Sodalösung wieder zu zerlegen. Das hierbei übergehende Aceton ist hierauf mit Chlorcalcium zu entwässern und schliesslich zu rectificiren.

Eigenschaften. Das Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare, brennbare Flüssigkeit von brennendem, an Pfefferminze erinnerndem Geschmacke. Aus wässeriger Lösung kann das Aceton leicht durch Zusatz leicht löslicher Salze, wie Chlorcalcium, Kaliumcarbonat etc., wieder abgeschieden werden. Das Aceton siedet bei 56^0 C. und hat ein specif. Gewicht von 0,814 bei 0^0, von 0,8008 bei 15^0 C. Das Aceton löst, ähnlich wie der Alkohol, viele in Wasser unlösliche Stoffe auf, wie z. B. Harze, Farbstoffe, Fette, Kampher etc.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Aceton, ähnlich wie der Aldehyd, zu krystallinischen acetonschwefligsauren Salzen, z. B. $(CH^3)^2C{<}^{OH}_{SO^3Na}$. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Aceton Essigsäure: $CH^3{-}CO\,.\,OH$, und Ameisensäure: $H{-}CO\,.\,OH$ (siehe oben); ein Theil der Ameisensäure wird jedoch weiter zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydirt.

Wird das Aceton in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so geht es in Isopropylalkohol: $(CH^3)^2{:}CH\,.\,OH$ (siehe S. 238) über. Neben letzterer Verbindung entsteht hierbei noch **Pinakon** (Hexylenglycol, vergl. S. 248):

$$C^6H^{12}(OH)^2 \text{ oder } \begin{matrix} (CH^3)^2{:}C\,.\,OH \\ | \\ (CH^3)^2{:}C\,.\,OH \end{matrix}$$

eine farblose, krystallinische, bei 38^0 C. schmelzende, bei 171 bis 172^0 siedende Masse, welche aus Wasser in grossen, quadratischen, bei 42^0 C. schmelzenden Tafeln: $C^6H^{12}(OH)^2 + 6\,H^2O$, krystallisirt.

Starke Mineralsäuren, wie concentrirte Schwefelsäure, Salzsäure, ferner Aluminiumchlorid, ätzende Alkalien, Aetzkalk, spalten bei gelin-

dem Erwärmen aus zwei oder mehreren Molecülen Aceton Wasser ab und erzeugen so kohlenstoffreichere Verbindungen (Condensationsproducte). Die Hauptproducte hierbei sind: Mesityloxyd: $C^6H^{10}O$ ($2C^3H^6O$ minus H^2O), eine farblose, pfefferminzartig riechende, bei 130° C. siedende Flüssigkeit; Phoron: $C^9H^{14}O$ ($3C^3H^6O$ minus $2H^2O$), prismatische Krystalle, die bei 28° C. schmelzen und bei 196° sieden, und Mesitylen: C^9H^{12} ($3C^3H^6O$ minus $3H^2O$), ein farbloses, bei 163° siedendes Oel.

Starke Salpetersäure wirkt sehr energisch auf Aceton ein unter Bildung von CO^2, CO, N^2O, N, Essigsäure, Oxalsäure und gelber, leicht zersetzlicher Nitrosoverbindungen des Acetons. Das Isonitrosoaceton: $CH^3—CO—CH{=}N.OH$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigsäure (s. dort) gebildet, krystallisirt in glänzenden, bei 65° C. schmelzenden Blättchen. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es, unter Abspaltung von Hydroxylamin, in Brenztraubensäurealdehyd: $CH^3—CO—COH$, den einfachsten Repräsentanten der Gruppe der Ketonaldehyde, ein gelbes, flüchtiges Oel, über.

Lässt man mit Ammoniakgas gesättigtes Aceton längere Zeit stehen, so bilden sich die sogenannten Acetonbasen, z. B. Diacetonamin: $C^6H^{11}O.NH^2$, Triacetonamin: $C^9H^{18}O^2.NH$, etc. Hydroxylamin führt das Aceton in Acetoxim: $(CH^3)^2C{=}N.OH$, über (siehe S. 309); farblose, leicht flüchtige, chloralartig riechende Krystalle, die bei 59° C. schmelzen und bei 135° C. sieden; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Mit Chloroform verbindet sich das Aceton bei Gegenwart von festem Aetzkali zu Aceton-Chloroform oder Trichlorpseudobutylalkohol: $(CH^3)^2: C<^{OH}_{CCl^3}$; farblose, in Wasser unlösliche, bei 96° C. schmelzende Krystalle.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Aceton in Acetonchlorid oder Methylchloracetol: $CH^3—CCl^2—CH^3$, eine farblose, bei 69 bis 70° C. siedende Flüssigkeit. Chlor wirkt substituirend auf das Aceton ein; bei Gegenwart von Marmor entsteht hauptsächlich das bei 118 bis 120° C. siedende Monochloraceton: $CH^3—CO—CH^2Cl$. Durch Einwirkung von Kaliumacetat geht letzteres in den Essigsäureäther des Acetols: $CH^3—CO.OCH^2—CO—CH^3$, und dieser durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat in das Acetol: $CH^3—CO—CH^2.OH$, selbst über. Das Acetol (Oxyaceton, Methylketol) ist der einfachste Repräsentant der Ketonalkohole oder Ketole, Verbindungen, die gleichzeitig die Gruppen OH und CO enthalten. Farblose, leicht zersetzliche Flüssigkeit, bei 147° C. unter theilweiser Zersetzung siedend.

Wird Chloral bei Gegenwart von Eisessig mit Aceton auf 100° C. erhitzt, so entsteht Chloralaceton: $CCl^3—CH(OH)—CH^2—CO—CH^3$; farblose, bei 75° C. schmelzende Krystalle, löslich in Wasser und in Alkohol. Auch mit Acetaldehyd vereinigt sich das Aceton direct bei Gegenwart von etwas verdünnter Kalilauge zu Aldehydaceton: $CH^3—CH(OH)—CH^2—CO—CH^3$, einem farblosen, dickflüssigen, bei 176 bis 177° C. siedenden Liquidum.

Das Aceton findet nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Dasselbe dient zur Darstellung von Chloroform, Jodoform und Sulfonal, sowie bisweilen auch als Lösungsmittel.

Zum Nachweise des Acetons im Harn unterwerfe man davon etwa 100 ccm der Destillation, fange 5 bis 6 ccm Destillat auf und prüfe dasselbe in folgender Weise: a) eine Probe des Destillats werde mit Kalilauge

alkalisch gemacht und mit Jod-Jodkaliumlösung bis zur eben noch verschwindenden Gelbfärbung versetzt: Jodoformbildung, noch bei 0,08 mg Aceton — bei Gegenwart von Alkohol wende man Ammoniak und eine Lösung von Jod-Jodammonium an —; b) auf Zusatz von sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und etwas Natronlauge tritt eine rothbraune Färbung ein, die nach der Neutralisation mit Essigsäure in Purpurroth übergeht (noch bei 1 mg Aceton) (Legal); c) Quecksilberchloridlösung werde mit alkoholischer Kalilösung stark alkalisch gemacht und alsdann mit einer Probe des auf Aceton zu prüfenden Destillats geschüttelt — bei Gegenwart von Aceton ist die klar filtrirte Flüssigkeit quecksilberhaltig (Nachweis durch $SnCl^2$, nach dem Ansäuern, oder durch H^2S).

Ueber die quantitative Bestimmung des Acetons siehe S. 182.

Prüfung. Die Reinheit des Acetons ergiebt sich durch das richtige specifische Gewicht: 0,8008 bei 15° C., den richtigen Siedepunkt: 56° C., die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und die klare Löslichkeit in Wasser (empyreumatische Beimengungen verursachen eine Trübung), Alkohol und Aether. Schüttelt man das zu prüfende Aceton mit etwas Chlorcalcium oder mit frisch geglühter Pottasche, so zeige sich kein Feuchtwerden letzterer Salze: Wassergehalt.

Die Homologen des Acetons haben bis jetzt, mit Ausnahme des Methylnonylketons, keine praktische Verwendung gefunden. Dieselben bilden, wie bereits erwähnt, bis zu einem Gehalte von 13 Atomen Kohlenstoff sämmtlich farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten. Die kohlenstoffreicheren Glieder der Reihe der Ketone, mit 13 und mehr Atomen Kohlenstoffgehalt, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch.

Das Methyläthylketon: $CH^3—CO—C^2H^5$, siedet bei 78° C.; das Methylpropylketon: $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CH^3$, bei 100 bis 101° C.; das Methylisopropylketon: $CH^3—CO—CH<^{CH^3}_{CH^3}$, bei 93,5°; das Diäthylketon (Propion): $C^2H^5—CO—C^2H^5$, bei 100 bis 101°; das Methylnormalbutylketon: $CH^3—CO—C^4H^9$, bei 127° C.; das Dipropylketon (Butyron): $C^3H^7—CO—C^3H^7$, bei 144° C.; das Diisopropylketon: $(CH^3)^2CH—CO—CH(CH^3)^2$, bei 124 bis 126° C.; das Methylnormalpentylketon: $CH^3—CO—C^5H^{11}$, bei 155 bis 156° C.; das Methylisoamylketon: $CH^3—CO—C^5H^{11}$, bei 144° C.; das Methylnormalhexylketon: $CH^3—CO—C^6H^{13}$, bei 171° C.; das Diisobutylketon (Valeron): $C^4H^9—CO—C^4H^9$, bei 181 bis 182° C.; das Diamylketon (Capron): $C^5H^{11}—CO—C^5H^{11}$, bei 220 bis 221° C.; das Dihexylketon (Oenanthon): $C^6H^{13}—CO—C^6H^{13}$, bei 254° C.

Methylnonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$.

Das Methylnonylketon bildet einen Bestandtheil des ätherischen Oeles der Gartenraute (*Ruta graveolens*). Die Menge, in welcher sich dieses Keton neben Terpenen hierin findet, ist eine sehr wechselnde. Aus diesem Oele kann das Keton abgeschieden werden, indem man ersteres mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium schüttelt, und alsdann die hierbei entstehende krystallinische Doppelverbindung, nach dem Abpressen, mit Sodalösung zerlegt.

Künstlich lässt sich das Methylnonylketon darstellen durch trockene Destillation eines innigen Gemenges aus essigsaurem und caprinsaurem Calcium:

$$\left.\begin{matrix}C^9H^{19}-CO.O\\C^9H^{19}-CO.O\end{matrix}\right\}Ca + \left.\begin{matrix}CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\end{matrix}\right\}Ca = 2(CH^3-CO-C^9H^{19}) + 2\,CaCO^3$$

Caprinsaures Calcium — Essigsaures Calcium — Methylnonylketon — Kohlensaures Calcium.

Das Methylnonylketon ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, blau fluorescirendes, angenehm riechendes Oel, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Es siedet bei 224° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,8295 bei 17,5° C. Bei der Oxydation liefert das Methylnonylketon Essigsäure: $CH^3-CO.OH$, und Nonylsäure (Pelargonsäure): $C^9H^{18}O^2$.

Als **Diketone** oder **Doppelketone** bezeichnet man ketonartige Verbindungen, welche die Carbonylgruppe: CO, **zweimal** enthalten, z. B.:

$CH^3-CO-CO-CH^3$ (Diacetyl) — $CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3$ (Acetyl-Aceton).

Je nach der Stellung, welche die beiden CO-Gruppen zu einander haben, unterscheidet man α-, β- und γ-Diketone. Die α- oder 1,2-Diketone enthalten zwei benachbarte CO-Gruppen, bei den β- oder 1,3-Diketonen sind sie durch ein, bei den γ- oder 1,4-Diketonen durch zwei Kohlenstoffatome von einander getrennt. Die α- und γ-Diketone verbinden sich mit 2 Mol. Hydroxylamin, unter Austritt von 2 Mol. H^2O, zu **Dioximen**, die β-Diketone treten nur mit 1 Mol. Hydroxylamin, unter Austritt von 2 Mol. H^2O, in Reaction. Die hierdurch gebildeten **Oximanhydride** werden **Oxazole** genannt. Mit Phenylhydrazin liefern die β-Diketone **Pyrazole** (siehe dort).

Diacetyl: $CH^3-CO-CO-CH^3$, entsteht bei der Destillation von Isonitrosomethylaceton: $CH^3-CO-C(CH^3)=N.OH$, mit verdünnter Schwefelsäure; gelbe, stechend riechende, bei 87 bis 88° C. siedende Flüssigkeit. **Acetyl-Aceton**: $CH^3-CO-CH^2-CO-CH^3$, wird gebildet beim Zusammenbringen von Al^2Cl^6 und Acetylchlorid, und Behandeln des festen Reactionsproducts mit Wasser; farblose, bei 136 bis 137° C. siedende Flüssigkeit. **Acetonyl-Aceton**: $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3$, entsteht beim Erhitzen von Pyrotartrylsäure mit Wasser auf 160° C.; farblose, bei 188° C. siedende Flüssigkeit.

Ringketone oder **cyklische Ketone** nennt man ketonartige Verbindungen, in welchen die Carbonylgruppe: CO, sich innerhalb eines geschlossenen Kohlenstoffringes befindet, z. B.

$$\left.\begin{matrix}CH^2-CH^2-CH^2\\ |\\ CH^2-CH^2-CH^2\end{matrix}\right>CO, \text{ Suberon.}$$

Diese Ringketone, welche in ihren Eigenschaften den gewöhnlichen Ketonen sehr nahe stehen, werden bei der trocknen Destillation der Calciumsalze einiger zweibasischer Säuren gebildet (siehe dort).

h) Organische Säuren.

Die organischen Säuren sind im Allgemeinen aufzufassen als Kohlenwasserstoffe, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch die einwerthige, die organischen Säuren charakterisirende Gruppe CO.OH oder

```
—C=O
 |
 O—H
```

„die Carboxylgruppe" ersetzt sind. Je nachdem in dem Molecüle einer organischen Säure ein, zwei, drei oder mehrere Carboxylgruppen: CO.OH, enthalten sind, bezeichnet man dieselbe als eine ein-, zwei-, drei- oder mehrbasische Säure, oder als Mono-, Di-, Tri- oder Polycarbonsäure, z. B.:

$$\underbrace{\underset{\text{Essigsäure}}{CH^3\text{—}CO.OH} \quad \underset{\text{Propionsäure}}{C^2H^5\text{—}CO.OH}}_{\text{Einbasische Säuren}} \qquad \underbrace{\underset{\text{Malonsäure}}{CH^2(CO.OH)^2} \quad \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C^2H^4(CO.OH)^2}}_{\text{Zweibasische Säuren}}$$

$$\underbrace{\underset{\text{Tricarballylsäure}}{C^3H^5(CO.OH)^3}}_{\text{Dreibasische Säure.}}$$

Die Basicität*) der organischen Säuren bemisst sich somit nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen: CO.OH, während die Atomigkeit der Alkohole von der Anzahl der in dem Molecüle derselben enthaltenen Hydroxylgruppen: OH, abhängig ist (siehe S. 167). Die Wasserstoffatome der in den organischen Säuren enthaltenen Carboxylgruppen lassen sich, ähnlich wie die „typischen" Wasserstoffatome der anorganischen Säuren (vergl. I. anorgan. Thl. S. 101), leicht durch Metall ersetzen und auf diese Weise Salze bilden, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH^3\text{—}CO.OH} \quad \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{CH^3\text{—}CO.OK} \quad \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C^2H^4(CO.OH)^2} \quad \underset{\text{Bernsteinsaures Kalium}}{C^2H^4(CO.OK)^2}$$

1. Einbasische Säuren: $C^nH^{2n}O^2$ oder C^nH^{2n+1}—CO.OH.

(Reihe der Fettsäuren, Ameisensäurereihe, Essigsäurereihe, Alkylcarbonsäuren, Säuren der aliphatischen Reihe**.)

Die Reihe der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ oder die Reihe der Fettsäuren oder der fetten Säuren (mit letzterem Namen belegt, weil die kohlenstoffreicheren Glieder derselben wichtige Bestandtheile der Fette bilden) umfasst Glieder von 1 bis 30 Kohlenstoffatomen. Das Anfangsglied dieser Säurereihe, die Ameisensäure: H—CO.OH, ist die Wasserstoffverbindung des Carboxyls: CO.OH, die übrigen Glieder derselben sind aufzufassen als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe (Ethane), in

---

*) Ueber den Begriff der Basicität der Säuren im Allgemeinen vergleiche I. anorgan. Thl., S. 101.

**) Von ἄλειφαρ, Fett, abgeleitet.

welchen je ein Atom Wasserstoff durch Carboxyl: CO.OH, ersetzt ist. Da in den einbasischen Säuren nur je eine Carboxylgruppe vorhanden ist, welche mit einem einwerthigen Alkoholradicale (Alkyl) in Verbindung steht, so hat man dieselben auch als Monocarbonsäuren, bez. als Alkylcarbonsäuren bezeichnet.

Die Zahl der einbasischen Säuren (Carboxylderivate), welche sich von den Ethanen ableitet, ist ebenso gross, wie die Zahl der einatomigen Alkohole (Hydroxylderivate) und anderer Monosubstitutionsproducte, die diese Kohlenwasserstoffe zu bilden vermögen. Vom Methan: CH^4, und vom Aethan: C^2H^6, leitet sich nur je ein einatomiger Alkohol und daher auch nur je eine einbasiche Säure ab, vom Propan: C^3H^8, dagegen deren zwei, vom Butan: C^4H^{10}, deren vier etc.

Die Anzahl der theoretisch möglichen einbasischen Säuren von einem bestimmten Kohlenstoffgehalte ist dagegen nur ebenso gross, wie die der theoretisch möglichen primären, einatomigen Alkohole desselben Kohlenstoffgehaltes, da nur letztere ohne Aenderung des Kohlenstoffgehaltes bei der Oxydation in einbasische Säuren übergehen. So existirt z. B. mit einem Gehalte von 3 Atomen Kohlenstoff: C^3, nur eine einbasische Säure, weil es mit dem gleichen Kohlenstoffgehalte nur einen primären einatomigen Alkohol giebt; mit einem Gehalte von 4 Atomen Kohlenstoff: C^4, nur zwei einbasische Säuren, da von den 4 einatomigen Alkoholen dieses Kohlenstoffgehaltes nur zwei primärer Natur sind etc.

Vorkommen. Die einbasichen Säuren $C^nH^{2n}O^2$, die sogenannten Fettsäuren, finden sich in der Natur in grosser Verbreitung, und zwar sowohl im Pflanzenreiche, als auch im Thierreiche. Das Vorkommen dieser Säuren im freien Zustande und in Gestalt von Salzen ist jedoch nur ein beschränktes im Vergleiche mit dem in Gestalt von zusammengesetzten Aethern (Wachsarten, Fetten etc.).

Bildung und Darstellung. Von den allgemeinen Darstellungsmethoden, deren man sich zur Gewinnung der einbasischen Säuren bedient, sind die nachstehenden die wichtigsten und gebräuchlichsten:

1. Durch Oxydation der einatomigen, primären Alkohole, wobei zunächst ein Aldehyd und bei weiterer Oxydation eine einbasische Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte entsteht (vergl. S. 169).

2. Durch Erhitzen der Nitrile (Cyanverbindungen der Alkoholradicale, in denen der Kohlenstoff des Cyans: CN, direct an ein Kohlenstoffatom des Alkoholradicales gebunden ist, siehe dort) mit Kalilauge oder mit rauchender Salzsäure, oder mit einem Gemische aus 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser, wobei die Cyangruppe: CN, unter Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak, in die Carboxylgruppe: CO . OH, übergeht, z. B.:

$$\underset{\text{Acetonitril}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CN \end{matrix}} + KOH + H^2O = \underset{\text{Essigsaures Kalium}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO.OK \end{matrix}} + NH^3$$

$$\underset{\text{Propionitril}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CN \end{matrix}} + HCl + 2H^2O = \underset{\text{Propionsäure.}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + NH^4Cl$$

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf ein Gemisch der Natrium- und der Zinkverbindungen einwerthiger Alkoholradicale. Ein solches Gemisch entsteht unter Abscheidung von Zink, wenn man Natrium auf die Zinkverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale (vergl. S. 82) einwirken lässt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn + 2\,Na = 2\,C^2H^5Na + Zn$$

Zinkäthyl — Natriumäthyl

$$C^2H^5Na + CO^2 = C^2H^5—CO\,.\,ONa$$

Natriumäthyl — Propionsaures Natrium.

Durch die beiden letzten Bildungsweisen (2. und 3.) wird es ermöglicht, von kohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffresten (Alkoholradicalen) zu Säuren zu gelangen, welche ein Atom Kohlenstoff mehr enthalten: synthetischer Aufbau. Der gleiche Zweck wird mittelst der Acetessigäthersynthesen (siehe Acetessigäther) erreicht, sowie auch dadurch, dass man die Säuren in die entsprechenden Aldehyde verwandelt (siehe S. 282), diese durch Reduction in primäre Alkohole überführt und hieraus die Nitrile (aus Jodalkyl und KCN), welche dann ein Atom Kohlenstoff mehr enthalten, darstellt. Letztere sind dann von Neuem nach 2. in Säuren wieder zu verwandeln, z. B.:

$$CH^3—CO\,.\,OH \quad CH^3—COH \quad CH^3—CH^2\,.\,OH \quad CH^3—CH^2J$$
$$CH^3—CH^2\,.\,CN \quad CH^3—CH^2—CO\,.\,OH.$$

4. Durch Erhitzen der zweibasischen Säuren, welche die beiden Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, auf 150° C., besonders der Malonsäure und der daraus leicht darstellbaren Alkyl-Malonsäuren (siehe Darstellung der zweibasischen Säuren):

$$CH^2<\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{matrix} = CO^2 + CH^3—CO\,.\,OH$$

Malonsäure — Essigsäure

$$CH(CH^3)<\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{matrix} = CO^2 + CH^3—CH^2—CO\,.\,OH$$

Methyl-Malonsäure — Propionsäure.

5. Um von den kohlenstoffreicheren, zum Theil leicht zugänglichen Fettsäuren, zu kohlenstoffärmeren — durch Abbau — zu gelangen, bedient man sich a) der Säureamide oder b) der Methylketone derselben.

a) Die Amide der einbasischen, mehr als 5 Atome Kohlenstoff, und zwar in normaler Bindung (siehe S. 44), enthaltenden Fettsäuren gehen durch Behandlung mit Brom in alkalischer Lösung in Nitrile, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind, über. Letztere können dann, wie unter 2. erörtert ist, wieder in einbasische Säuren verwandelt werden.

$$C^7H^{15}—CH^2—CO\,.\,NH^2 + 6\,Br + 8\,NaOH$$

Nonylsäureamid

$$= C^7H^{15}—CN + Na^2CO^3 + 6\,NaBr + 6\,H^2O$$

Octylsäurenitril.

b) Die Säuren werden durch Destillation ihrer Calciumsalze mit einer äquivalenten Menge essigsauren Calciums zunächst in gemischte, die CH^3-Gruppe enthaltende Ketone übergeführt (s. S. 307) und diese dann der Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Hierbei entsteht Essigsäure und eine Säure, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthält, als die anfänglich angewendete. Die Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$, liefert hierbei z. B. zunächst das Keton

$CH^3—CO—C^9H^{19}$ (vergl. S. 313) und dieses wird dann zu Essigsäure und Nonylsäure: $C^9H^{18}O^2$, oxydirt.

6. Ein werthvolles Material zur Darstellung zahlreicher Glieder der einbasischen Säuren $C^nH^{2n}O^2$ bilden die im Pflanzen- und Thierreiche natürlich vorkommenden zusammengesetzten Aether derselben. Werden letztere mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge erwärmt, so werden dieselben derartig zerlegt, dass sich neben dem betreffenden Alkohol das Kaliumsalz der mit diesem verbundenen einbasischen Säure bildet (vergl. dort), z. B.:

$$C^3H^5(O \cdot C^{18}H^{35}O)^3 + 3KOH = 3C^{18}H^{35}KO^2 + C^3H^5(OH)^3$$

Stearinsäure-Glycerinäther — Stearinsaures Kalium — Glycerin.

Aus den auf diese Weise erhaltenen Kaliumsalzen kann alsdann die betreffende Säure leicht durch Salzsäure oder eine andere Mineralsäure im freien Zustande abgeschieden werden, z. B.:

$$C^{18}H^{35}KO^2 + HCl = C^{18}H^{36}O^2 + KCl$$

Stearinsaures Kalium — Stearinsäure.

Da die natürlich vorkommenden zusammengesetzten Aether meist nicht einheitlicher Natur sind, sondern aus Gemengen von zusammengesetzten Aethern verschiedener Säuren bestehen, wie z. B. die Fette, so sind im letzteren Falle die daraus abgeschiedenen Säuren naturgemäss ebenfalls Gemenge verschiedener Glieder der Fettsäurereihe. Die Trennung der einzelnen Säuren, welche in derartigen Gemengen enthalten sind, ist nicht selten mit grossen Schwierigkeiten verknüpft.

Sind zwei kohlenstoffärmere, flüchtige Säuren von einander zu scheiden, so kann dies direct durch wiederholte fractionirte Destillation oder durch partielle Sättigung und darauf folgende Destillation geschehen. Zu letzterem Zwecke neutralisirt man die eine Hälfte des Säuregemisches oder dessen wässerige Lösung mit Kaliumcarbonat, fügt alsdann die andere Hälfte hinzu und unterwirft schliesslich die so erhaltene wässerige Flüssigkeit so lange der directen Destillation, als noch sauer reagirendes Destillat übergeht. Das Destillat enthält alsdann im Wesentlichen diejenige der beiden Säuren, welche bei niedrigerer Temperatur siedet und den geringeren Kohlenstoffgehalt besitzt, während in dem Destillationsrückstande hauptsächlich das Kaliumsalz der höher siedenden, kohlenstoffreicheren Säure verbleibt. Durch Wiederholung dieser Operationen, sowohl mit dem so gewonnenen Destillate, als auch mit der aus dem Destillationsrückstande durch Zusatz einer Mineralsäure und darauf folgende Destillation wieder abgeschiedenen Säure kann schliesslich eine vollständige Trennung derselben herbeigeführt werden. — Enthält das Säuregemisch jedoch Essigsäure, so bleibt dieselbe stets als essigsaures Kalium im Destillationsrückstande.

Die Scheidung der kohlenstoffarmen, flüchtigen Säuren durch partielle Sättigung ist jedoch keine scharfe; Buttersäure und Isovaleriansäure können sogar überhaupt nicht hierdurch getrennt werden.

Die Trennung kohlenstoffärmerer, flüchtiger Säuren kann auch in der Weise geschehen, dass man dieselben mit Ammoniak neutralisirt und diese Lösung alsdann einer fractionirten Fällung mit Silbernitrat unterwirft. Bei vorsichtigem Zusatz von Silbernitratlösung fällt hierbei zunächst stets das Silbersalz der kohlenstoffreichsten Säure aus, so dass aus dem Filtrate der ersten Fällung successive die kohlenstoffärmeren Säuren durch weiteren Zusatz von Silbernitrat, ihrem Kohlenstoffgehalte entsprechend, zur Abscheidung gelangen. Allerdings ist es hierbei häufig nicht zu vermeiden, dass mittlere

Fractionen resultiren, die aus einem Gemische der Silbersalze zweier, in dem Kohlenstoffgehalte benachbarter Säuren bestehen.

Sind kohlenstoffärmere, flüchtige Fettsäuren von kohlenstoffreicheren, nicht flüchtigen zu scheiden, so kann dies durch Destillation mit Wasserdämpfen geschehen. Hiermit gehen die flüchtigen Fettsäuren über, befinden sich also in dem Destillate, während die nicht flüchtigen in dem Rückstande verbleiben.

Die Scheidung kohlenstoffreicherer Fettsäuren von einander geschieht gewöhnlich, nach Entfernung der Oelsäure (siehe dort), welche dieselben meist nach ihrer Abscheidung aus den zusammengesetzten Aethern zu begleiten pflegt, durch die Methode der fractionirten oder partiellen Fällung, oder einfacher direct durch wiederholte fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume. Nach ersterem Verfahren löst man das Säuregemenge in Alkohol, fällt aus dieser Lösung nur einen sehr kleinen Theil (etwa $\frac{1}{10}$) durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Baryum- oder Magnesiumacetat als Baryum- oder Magnesiumsalz und trennt alsdann diesen Niederschlag (a) von der Lösung (b), welche noch den grössten Theil des Säuregemisches enthält. Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag (a) besteht hauptsächlich aus dem Baryum-, bezüglich Magnesiumsalz der kohlenstoffreichsten Fettsäure. Wiederholt man diese Fällung mehrfach mit der abfiltrirten Lösung (b), so entstehen Niederschläge, welche nach und nach immer ärmer an dem Baryum-, bezüglich Magnesiumsalze der kohlenstoffreichsten Fettsäure, dafür aber entsprechend reicher an den Salzen der Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte werden, bis schliesslich in der alkoholischen Lösung nur noch die kohlenstoffärmste Säure vorhanden ist.

Behufs vollständiger Trennung der einzelnen Säuren von einander durch partielle Fällung ist es jedoch nothwendig, aus den einzelnen fractionirt gefällten Niederschlägen die Säure durch Salzsäure wieder abzuscheiden und mit der so ausgeschiedenen Säure dann diese partiellen Fällungen von Neuem vorzunehmen.

Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind bis zu einem Gehalte von 10 Atomen Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und bei der Destillation ohne Zersetzung flüchtig. Die Fettsäuren mit einem Gehalte von 10 und mehr Kohlenstoffatomen sind dagegen feste, krystallinische, nicht unverändert flüchtige Körper. Während ferner die flüssigen Fettsäuren sich leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigen, ist dies bei den kohlenstoffreicheren, festen Säuren nur wenig oder gar nicht der Fall.

Die Löslichkeit der fetten Säuren in Wasser und in Alkohol nimmt im Allgemeinen mit dem steigenden Kohlenstoffgehalte schnell ab, so dass die kohlenstoffreichsten Glieder nicht allein in Wasser unlöslich sind, sondern sich auch nur schwer in Alkohol lösen. Der Siedepunkt und der Schmelzpunkt der fetten Säuren steigt, das specifische Gewicht derselben sinkt dagegen mit dem wachsenden Kohlenstoffgehalte.

Zu den Gliedern der Fettsäurereihe gehören:

			Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ameisensäure . . .	CH^2O^2	oder $H—CO.OH$	8,5°	100°
Essigsäure	$C^2H^4O^2$	„ $CH^3—CO.OH$	16,5°	118°
Propionsäure . . .	$C^3H^6O^2$	„ $C^2H^5—CO.OH$	— 23°	141°
Buttersäuren . . .	$C^4H^8O^2$	„ $C^3H^7—CO.OH$		
a) normale Buttersäure			— 3°	162°
b) Iso-Buttersäure			—	154°
Valeriansäuren . .	$C^5H^{10}O^2$	oder $C^4H^9—CO.OH$		
a) normale Valeriansäure			—	185°
b) Iso-Valeriansäure			—	175°
c) Methyläthylessigsäure			—	174°
d) Trimethylessigsäure			35°	164°
N. Capronsäure*) .	$C^6H^{12}O^2$	oder $C^5H^{11}—CO.OH$	— 1,5°	205°
N. Oenanthylsäure .	$C^7H^{14}O^2$	„ $C^6H^{13}—CO.OH$	— 10°	223°
N. Caprylsäure . .	$C^8H^{16}O^2$	„ $C^7H^{15}—CO.OH$	+ 16°	236°
N. Pelargonsäure .	$C^9H^{18}O^2$	„ $C^8H^{17}—CO.OH$	+ 12,5°	254°
Caprinsäure	$C^{10}H^{20}O^2$	„ $C^9H^{19}—CO.OH$	31,3°	269°
Undecylsäure . . .	$C^{11}H^{22}O^2$	„ $C^{10}H^{21}—CO.OH$	28°	—
Laurinsäure . . .	$C^{12}H^{24}O^2$	„ $C^{11}H^{23}—CO.OH$	43,5°	—
Tridecylsäure . . .	$C^{13}H^{26}O^2$	„ $C^{12}H^{25}—CO.OH$	40,5°	—
Myristinsäure . . .	$C^{14}H^{28}O^2$	„ $C^{13}H^{27}—CO.OH$	54°	—
Pentadecylsäure . .	$C^{15}H^{30}O^2$	„ $C^{14}H^{29}—CO.OH$	51°	—
Palmitinsäure . . .	$C^{16}H^{32}O^2$	„ $C^{15}H^{31}—CO.OH$	62°	—
Margarinsäure . .	$C^{17}H^{34}O^2$	„ $C^{16}H^{33}—CO.OH$	60°	—
Stearinsäure . . .	$C^{18}H^{36}O^2$	„ $C^{17}H^{35}—CO.OH$	69°	—
—	—	—	—	—
Arachinsäure . . .	$C^{20}H^{40}O^2$	„ $C^{19}H^{39}—CO.OH$	75°	—
—	—	—	—	—
Behensäure	$C^{22}H^{44}O^2$	„ $C^{21}H^{43}—CO.OH$	83,5°	—
—	—	—	—	—
Lignocerinsäure . .	$C^{24}H^{48}O^2$	„ $C^{23}H^{47}—CO.OH$	80,5°	—
—	—	—	—	—
Cerotinsäure . . .	$C^{27}H^{54}O^2$	„ $C^{26}H^{53}—CO.OH$	79°	—
—	—	—	—	—
Melissinsäure . . .	$C^{30}H^{60}O^2$	„ $C^{29}H^{59}—CO.OH$	90°	—

*) N. = Normal.

Ameisensäure: CH^2O^2 oder H—CO.OH.

Moleculargewicht: 46.

(In 100 Thln., C: 26,09; H: 4,35; O: 69,56.)

Syn.: *Acidum formicicum, Acidum formicarum*, Hydrocarbonsäure, Formoxylhydrat, Formylsäure.

Geschichtliches. Schon im 16. Jahrhundert machte Otto Brunfels darauf aufmerksam, dass aus den Ameisenhaufen ein saurer, blaue Pflanzenfarben röthender Dunst aufsteige. Die Säure selbst lehrte jedoch erst J. Wray (1670), nach Anderen Samuel Fischer (1670) durch Destillation mit Wasserdämpfen daraus abscheiden. Die Verschiedenheit der Ameisensäure von der Essigsäure wies Marggraf im Jahre 1749 durch eine Untersuchung der Säure selbst und ihrer Salze nach. Die Entdeckung der künstlichen Darstellung der Ameisensäure durch Oxydation von Weinsäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure ist das Verdienst von Döbereiner (1822), das ihrer näheren Untersuchung besonders das von Berzelius und Liebig.

Vorkommen. Die Ameisensäure findet sich im freien Zustande in den Ameisen (besonders in *Formica rufa*), in den Giftorganen und Brennstacheln mancher Insecten, in den Processionsraupen (*Bombyx processionea*), neben anderen reizend wirkenden Stoffen in den Brennhaaren der Nesseln (*Urtica urens* und *dioica*), im Schweiss, im Harn, im Guano, in den Früchten von *Sapindus saponaria*, in den Tamarinden, in den Fichtennadeln, im Terpentin, im Terpentinöl, in einigen Mineralwässern (z. B. von Brückenau, Prinzhofen, Weilbach), in Torfmooren (z. B. von Marienbad), in alter Knochenkohle, im Bienenhonig, im Rum etc. Als Glycerid kommt dieselbe in dem Crotonöl und vielleicht noch einigen anderen fetten Oelen vor.

Bildung. Die Ameisensäure tritt häufig auf als das Oxydationsproduct kohlenstoffreicherer Verbindungen, wie z. B. von Zucker, Stärke, Gummi, Eiweisskörpern, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, vielen Säuren der Milchsäurereihe etc. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation des Methylalkohols (vergl. S. 180), sowie bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloroform, Bromoform und Chloral (siehe dort). Als Kaliumsalz lässt sich die Ameisensäure synthetisch darstellen durch längeres Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Kohlenoxyd auf 100° C.:

$$KOH + CO = H—CO.OK.$$

Auf der gleichen Reaction beruht die Bildung von ameisensaurem Salze, beim Leiten von Kohlenoxyd in höchst concentrirte Kalilauge bei 100° C., sowie in besonders reichlicher Menge beim Leiten von Kohlenoxyd über Natronkalk bei 200 bis 210° C.

Ueberlässt man metallisches Kalium der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid, welches sich unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten Glocke befindet, so geht dasselbe in ein Gemisch von saurem kohlensaurem und ameisensaurem Kalium über:

$$2K + 2CO^2 + H^2O = H—CO.OK + KHCO^3.$$

Ameisensäure entsteht ferner bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine concentrirte, wässerige Lösung von Ammoniumcarbonat; beim Kochen eines Gemenges von Zinkstaub, kohlensaurem Zink und Kalilauge; bei der Aufbewahrung der wässerigen Blausäure (siehe dort), bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches CO^2 geleitet wird, sowie beim Erhitzen der Oxalsäure (siehe unten), oder bei der Einwirkung des Sonnenlichtes auf ihre mit einem Uransalze versetzte wässerige Lösung.

Darstellung. Die älteste Darstellungsmethode der Ameisensäure ist die durch Destillation der Ameisen mit Wasser, wodurch jedoch nur eine sehr verdünnte, durch andere Stoffe verunreinigte wässerige Lösung derselben erzielt wird. Bessere Ausbeute an Ameisensäure giebt die Destillation von Stärke (1 Thl.) mit Braunstein (4 Thle.), concentrirter Schwefelsäure (4 Thle.) und Wasser (4 Thle.) — Verfahren von Liebig.

Am zweckmässigsten geschieht die Darstellung der Ameisensäure nach der von Berthelot angegebenen Methode aus Oxalsäure.

Wird die Oxalsäure für sich erhitzt, so entstehen nur geringe Mengen von Ameisensäure:

$$\begin{matrix} CO\,.\,OH \\ | \\ CO\,.\,OH \end{matrix} = CO^2 + H{-}CO\,.\,OH.$$

Die Ausbeute daran nähert sich jedoch der theoretischen, wenn man Oxalsäure mit möglichst entwässertem Glycerin erhitzt. Zu diesem Behufe erhitzt man in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte ein Gemisch gleicher Theile krystallisirter Oxalsäure und möglichst wasserfreien käuflichen Glycerins so lange im Wasserbade, bis keine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid mehr stattfindet. Hierauf verdünnt man mit Wasser und destillirt im Sandbade oder auf dem Drahtnetze eine dem zugesetzten Wasserquantum entsprechende Menge Flüssigkeit ab.

Werden Glycerin und Oxalsäure in der angegebenen Weise erhitzt, so wird unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zunächst ein Glycerinäther der Ameisensäure, Glycerinmonoformiat, gebildet, welcher durch Einwirkung von Wasser alsdann in Glycerin und Ameisensäure zerfällt:

a) $$\underset{\text{Oxalsäure}}{\begin{matrix} CO\,.\,OH \\ | \\ CO\,.\,OH \end{matrix}} + \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} = CO^2 + H^2O + \underset{\text{Glycerinmonoformiat}}{C^3H^5\begin{cases}(OH)^2 \\ O\,.\,CHO\end{cases}}$$

b) $$\underset{\text{Glycerinmonoformiat}}{C^3H^5\begin{cases}(OH)^2 \\ O\,.\,CHO\end{cases}} + H^2O = \underset{\text{Glycerin}}{C^3H^5(OH)^3} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{H{-}CO\,.\,OH}$$

Die Einwirkung der Oxalsäure auf Glycerin beginnt bereits bei etwa 70° C., und ist bei 90 bis 100° C. im vollen Gange.

Zur **Darstellung der officinellen Ameisensäure** unterwerfe man ein Gemisch von 100 Thln. käuflicher krystallisirter Oxalsäure und 7 Thln. Glycerin in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte im Sandbade der Destillation, und destillire 60 bis 64 Thle. ab. Um eine Bildung von Acroleïn zu vermeiden, mässige man gegen Ende der Destillation das Erhitzen (man ziehe die Retorte aus dem umgebenden Sande heraus). Es resultirt hierbei eine Säure von 50 bis 54 Proc. CH^2O^2, welche durch Rectification (in dem gleichen Destillationsapparate) von der mechanisch (durch die CO^2-Entwickelung) mit übergerissenen Oxalsäure zu reinigen ist.

Bei dieser Bereitungsweise schmilzt die Oxalsäure zunächst in ihrem Krystallwasser, bei weiterem Erhitzen wird dann eine dem angewendeten Gly-

cerin äquivalente Menge Glycerinmonoformiat nach a) gebildet, welches jedoch durch das Krystallwasser der Oxalsäure nach b) in Glycerin und Ameisensäure, die mit einem anderen Theile des Krystallwassers überdestillirt, wieder zerlegt wird. Das hierdurch regenerirte Glycerin erzeugt von Neuem Glycerinmonoformiat, welches seinerseits dann abermals durch das Krystallwasser der Oxalsäure zerlegt wird. Eine geringe Menge Glycerin ist daher ausreichend, um eine relativ grosse Menge von Oxalsäure in Ameisensäure zu verwandeln. Ist die Destillation gegen Ende mit Vorsicht ausgeführt, so können dem im Wesentlichen aus Glycerin, bezüglich Glycerinmonoformiat bestehenden Destillationsrückstande nochmals 100 Thle. Oxalsäure zugefügt und kann die Destillation dann von Neuem begonnen werden.

Im Anfange geht nur verdünnte, gegen Ende der Destillation sehr concentrirte Ameisensäure über.

Um die Ameisensäure im wasserfreien Zustande zu erhalten, kann man ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nicht eines ihrer Salze direct mit concentrirter Schwefelsäure destilliren, sondern man führt die nach obigen Darstellungsmethoden gewonnene wasserhaltige Säure durch Neutralisation mit Bleioxyd oder mit Bleiweiss in das Bleisalz über und zersetzt letzteres im vollkommen trockenen Zustande bei 120° C. durch Schwefelwasserstoffgas. Man nimmt diese Operation in einer tubulirten, mit Kühlvorrichtung verbundenen Retorte vor, die man im Oel- oder Glycerinbade auf eine 130° nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Die hierbei überdestillirende wasserfreie Ameisensäure:

$$\underset{\text{Ameisensaures Blei}}{(H{-}CO\,.\,O)^2Pb} + H^2S = PbS + \underset{\text{Ameisensäure}}{2H{-}CO\,.\,OH}$$

wird durch Rectification über trockenes ameisensaures Blei von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit. Auch durch Erhitzen eines innigen Gemenges von wasserfreiem, ameisensaurem Natrium mit einer äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure im Oelbade (120° C.) lässt sich reine Ameisensäure darstellen.

Durch Destillation wasserhaltiger Ameisensäure lässt sich das bei 107° C. siedende Ameisensäurehydrat (siehe unten) mit etwa 72 Proc. CH^2O^2 erhalten.

Eigenschaften. Die reine Ameisensäure ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruche und stark saurem Geschmacke. Unter 0° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse, welche erst bei + 8,5° C. wieder schmilzt. Die Ameisensäure siedet bei 100° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 1,2256 bei 15° C. Ihr Dampf ist brennbar. Auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen.

Mit Wasser und mit Alkohol mischt sich die Ameisensäure in allen Mengenverhältnissen. Bringt man je ein Molecül Wasser (28,1 Gewthle.) und Ameisensäure (71,9 Gewthle.) zusammen, so entsteht ohne Entwickelung von Wärme Ameisensäurehydrat: $H{-}CO.OH + H^2O$, als eine farblose, bei 107° C. siedende, bei — 15° C. noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Letzteres Ameisensäurehydrat ist vielleicht als Formyltrihydrat: $CH(OH)^3$, zu betrachten. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser:

$$H{-}CO\,.\,OH = CO + H^2O.$$

Chlor, Ozon, ozonbildende Körper, Chromsäure, Kaliumpermanganat, sowie die Oxyde edler Metalle (Quecksilberoxyd, Silberoxyd) zersetzen die Ameisensäure unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, z. B.:

$$H—CO.OH + 2Cl = CO^2 + 2HCl$$
$$H—CO.OH + HgO = CO^2 + H^2O + Hg.$$

Erhitzt man die Ameisensäure mit überschüssigem Aetzalkali (oder am besten mit Baryumhydroxyd), so wird unter Entwickelung von Wasserstoff oxalsaures Salz erzeugt:

$$2H—CO.OH = 2H + \begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}.$$

Erkennung. Der Nachweis der Ameisensäure im freien oder gebundenen Zustande beruht auf der reducirenden Wirkung, welche dieselbe auf Verbindungen edler Metalle ausübt. Erwärmt man die wässerige Lösung der Ameisensäure oder die eines ihrer Salze:

1. mit Quecksilberchloridlösung, so entsteht eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2,

$$H—CO.OH + 2HgCl^2 = CO^2 + Hg^2Cl^2 + 2HCl,$$

2. mit fein vertheiltem, gelbem Quecksilberoxyd, so findet unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid Abscheidung von metallischem Quecksilber (Graufärbung) statt:

$$H—CO.OH + HgO = CO^2 + Hg + H^2O,$$

3. mit Silbernitratlösung, so findet Schwärzung, in Folge einer Ausscheidung von metallischem Silber, statt:

$$H—CO.OH + 2AgNO^3 = 2Ag + 2HNO^3 + CO^2.$$

Gegen Eisenchlorid verhalten sich die Formiate ähnlich wie die Acetate (s. S. 331).

Die Bestimmung des Gehaltes an reiner Ameisensäure: H—CO.OH, in der wässerigen Lösung derselben kann in ähnlicher Weise zur Ausführung gelangen, wie die der Essigsäure im *Acetum concentratum* (siehe dort und *Acid. formic. offic.*). 1 ccm Normal-Kalilauge (0,056 g KOH) entspricht 0,046 g CH^2O^2.

Anwendung. Die Ameisensäure findet Verwendung zur Darstellung von Ameisenspiritus und von Ameisensäure-Aethyläther (Rumessenz, siehe dort). Eine verdünnte alkoholische Lösung derselben ist als *Spiritus formicarum* und als *Tinctura formicarum* im arzneilichen Gebrauche. Die Eigenschaft der Ameisensäure, stark antiseptisch zu wirken, hat bis jetzt nur eine beschränkte praktische Anwendung gefunden.

Acidum formicicum Pharmac. germ. Ed. III.
(Officinelle Ameisensäure.)

Zur Darstellung von Ameisenspiritus findet nach der *Pharmac. germ. Ed. III.* eine aus Oxalsäure und Glycerin (siehe oben) bereitete Ameisensäure von 25 Proc. H—CO.OH arzneiliche Anwendung. Dieselbe ist eine farblose, stechend riechende, stark sauer reagirende Flüssigkeit von 1,060 bis 1,063 specif. Gewicht.

Prüfung. Die officinelle Ameisensäure sei eine klare, farblose, flüchtige, nicht brenzlich riechende Flüssigkeit. Mit Wasser 1 : 5 verdünnt, erleide sie weder durch Silbernitrat: Salzsäure —, noch durch Chlorbaryum: Schwefelsäure —, noch durch Chlorcalcium (nach annähernder Neutralisation mit

Ammoniak): Oxalsäure —, noch durch Schwefelwasserstoff (nach annähernder Sättigung durch Ammoniak): Metalle —, eine Trübung oder Fällung.

Essigsäure. 1 g der der zu prüfenden Säure werde mit 1,5 g gefälltem Quecksilberoxyd (*Hydr. oxyd. via hum. p.*) und mit 5 g Wasser 10 Minuten lang erhitzt. Das Filtrat reagire nicht sauer.

$$\underset{(46)}{H{-}CO\,.\,OH} + \underset{(216)}{HgO} = CO^2 + Hg + H^2O$$

Ameisensäure wird durch das Quecksilberoxyd zersetzt, beigemengte Essigsäure in sauer reagirendes Mercuriacetat verwandelt.

Der Gehalt der Ameisensäure an H—CO . OH ergiebt sich durch das specifische Gewicht und durch Titration mit Normal-Kalilauge. Nach der Gleichung:

$$\underset{(46)}{H{-}CO\,.\,OH} + \underset{(56)}{KOH} = H{-}CO\,.\,OK + H^2O$$

entsprechen 0,056 g KOH = 1 ccm Normal-Kalilauge 0,046 g H—CO . OH. Zur Bestimmung messe man 5 ccm der zu prüfenden Ameisensäure mittelst Pipette ab, rechne diese Menge, unter Berücksichtigung des specifischen Gewichts, auf Gramme um (bei 1,062 specif. Gewicht = 5,31 g), verdünne mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titrire bis zur bleibenden Rosafärbung. Die zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Kalilauge × 0,046 ergeben dann die Menge H—CO . OH, welche in dem angewendeten Quantum der zu prüfenden Säure enthalten ist (5,31 g Ameisensäure von 25 Proc. erfordern 28,8 bis 28,9 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung).

Die durch Kalilauge neutralisirte Ameisensäure zeige keinen brenzlichen oder stechenden Geruch: Acroleïn, Empyreuma etc.

Specifisches Gewicht der wässerigen Ameisensäure bei 15° C.:

Proc.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Specif. Gewicht	1,025	1,053	1,080	1,105	1,124	1,142	1,161	1,180	1,201.

Spiritus formicarum.
(Ameisenspiritus.)

Darstellung. a) Man mische 70 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc. mit 26 Thln. Wasser und 4 Thln. Ameisensäure von 25 Proc. (*Pharm. germ. Ed. III*). Farblose, sauer reagirende Flüssigkeit von 0,894 bis 0,898 specif. Gewicht.

b) 10 Thle. frisch gesammelter und zerriebener Ameisen werden zwei Tage lang mit einem Gemische von 15 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. und 15 Thln. Wasser macerirt und alsdann hiervon aus einer Destillirblase 20 Thle. abdestillirt (*Pharm. germ. Ed. I*).

Der auf letztere Weise bereitete Ameisenspiritus ist eine klare, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von saurer Reaction, welche neben freier Ameisensäure (0,7 bis 1 Proc.) kleine Mengen ätherischen Oeles und Ameisensäure-Aethyläthers enthält.

Mischt man 20 Thle. dieses nach a) oder b) bereiteten Ameisenspiritus mit 1 Thl. Bleiessig, so findet eine reichliche, fast die ganze Flüssigkeit anfüllende Ausscheidung feiner Nadeln von ameisensaurem Blei: $(H{-}CO\,.\,O)^2Pb$, statt.

Tinctura formicarum (Ameisentinctur). Darstellung. 2 Thle. frisch gesammelter und zerriebener Ameisen werden durch mehrtägige Digestion mit 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. extrahirt.

Die Ameisentinctur ist eine braune, eigenthümlich riechende, sauer reagirende Flüssigkeit. Dieselbe enthält freie Ameisensäure, normales Undecan: $C^{11}H^{24}$, vom Siedep. 192 bis 194° C., ätherisches Ameisenöl, Fett, Farbstoffe etc.

Salze der Ameisensäure, Formiate.

Die Ameisensäure ist eine starke einbasische Säure, ihre Salze — Formiate — sind sämmtlich in Wasser löslich und meist gut krystallisirbar. Am schwersten löslich ist das Bleisalz (1:63) und das Quecksilberoxydulsalz (1:520). In Alkohol sind die Formiate schwer oder unlöslich. Die neutralen ameisensauren Salze entsprechen der Formel $H—CO.O\overset{I}{M}$ ($\overset{I}{M}$ = einwerthiges Metall). Nach Bineau existirt indessen auch eine kleine Anzahl wenig beständiger saurer Salze der Ameisensäure, welche jedoch nur schwierig rein zu erhalten sind. Letztere entsprechen in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $H—CO.O\overset{I}{M} + H—CO.OH$.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln die ameisensauren Salze Kohlenoxydgas; mit Kalihydrat geschmolzen, liefern sie unter Entwickelung von Wasserstoff oxalsaures Kalium (vergl. oben); beim Erwärmen reduciren sie Silber-, Gold-, Platin und Quecksilbersalze, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid.

Man erhält die ameisensauren Salze durch Auflösen der betreffenden Metalloxyde, Metallhydroxyde oder kohlensauren Salze in verdünnter, wässeriger Ameisensäure.

Kaliumformiat: H—CO.OK, ist nur schwierig im krystallisirten Zustande zu erhalten. Vierseitige, zerfliessliche Säulen. Das saure Kaliumformiat: H—CO . OK + H—CO . OH, entsteht durch Auflösen des neutralen Kaliumsalzes in erwärmter, concentrirter Ameisensäure. Nadelförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind.

Natriumformiat: $H—CO.ONa + H^2O$, bildet zerfliessliche, rhombische Tafeln oder Prismen. Das saure Natriumformiat: H—CO . ONa + H—CO . OH, gleicht dem entsprechenden Kaliumsalze.

Ammoniumformiat: $H—CO.ONH^4$, krystallisirt in zerfliesslichen, monoklinen Säulen. Bei 180° zerfällt es unter Wasserabspaltung in Formamid: $H—CO.NH^2$, bezüglich in Blausäure:

$$H—CO.ONH^4 = HCN + 2H^2O.$$

Calciumformiat: $(H—CO.O)^2Ca$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten in rhombischen Säulen, die sich in 8 bis 10 Thln. Wasser lösen.

Baryumformiat: $(H—CO.O)^2Ba$, krystallisirt in luftbeständigen, stark glänzenden, rhombischen Säulen; Strontiumformiat: $(H—CO.O)^2Sr + 2H^2O$, in farblosen, rhombischen Krystallen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Bleiformiat: $(H—CO.O)^2Pb$, krystallisirt in langen, glänzenden, rhombischen, in Wasser ziemlich schwer löslichen (1:63) Nadeln. Wegen dieser geringen Löslichkeit wird das Bleiformiat gefällt, wenn man eine gesättigte Lösung von Bleiacetat mit Ameisensäure oder mit einem ameisensauren Salze versetzt. Da Bleiformiat in Alkohol unlöslich, Bleiacetat dagegen darin löslich

ist, so kann diese Verbindungsform zur Trennung von Ameisensäure und Essigsäure dienen. Eine vollständige Trennung ist hierdurch jedoch nicht möglich, da hierbei leicht das in Alkohol schwer lösliche Doppelsalz $(C^2H^3O^2)^2Pb + \left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\ CHO^2\end{matrix}\right\}Pb + 2H^2O$ entsteht.

Magnesiumformiat: $(H-CO.O)^2Mg + 2H^2O$, bildet feine, durchscheinende Nadeln; Zinkformiat: $(H-CO.O)^2Zn + 2H^2O$, farblose, luftbeständige, monokline Krystalle, die sich 1:24 in Wasser von 19° C. lösen; Cadmiumformiat: $(H-CO.O)^2Cd + 2H^2O$, ist isomorph mit dem Zinksalze und mit dem in röthlichen Tafeln krystallisirenden Manganformiat: $(H-CO.O)^2Mn + 2H^2O$.

Eisenoxydformiat: $(H-CO.O)^6Fe^2$, entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Ameisensäure und Verdunsten der Lösung unter 70° C. Gelbrothes, lockeres Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist.

Aluminiumformiat: $(H-CO.O)^6Al^2$ (?), bleibt als eine gummiartige Masse zurück, wenn man die durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Baryumformiat und Aluminiumsulfat erhaltene Lösung bei niedriger Temperatur verdunstet.

Kupferformiat: $(H-CO.O)^2Cu + 4H^2O$, krystallisirt in grossen, blauen, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen, die in 7 bis 8 Thln. Wasser löslich sind.

Quecksilberformiate. Schüttelt man wässerige Ameisensäure mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres in grosser Menge auf zu einer klaren Flüssigkeit, welche Quecksilberoxydformiat: $(H-CO.O)^2Hg$ (Mercuriformiat), enthält. Erwärmt man diese Lösung gelinde, oder lässt man sie längere Zeit kalt stehen, so erstarrt sie zu einem Brei weisser Krystallblättchen von Quecksilberoxydulformiat: $(H-CO.O)^2Hg^2$ (Mercuroformiat), während Kohlensäureanhydrid entweicht. Letzteres Salz erleidet jedoch allmälig eine weitere Zersetzung in Quecksilber, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure.

Silberformiat: $H-CO.OAg$, scheidet sich in weissen Krystallen aus, wenn man die nicht zu verdünnte Lösung eines ameisensauren Alkalis mit Silbernitratlösung versetzt. Beim Erwärmen zerfällt das Salz in Silber, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure.

Essigsäure: $C^2H^4O^2$ oder $\begin{matrix}CH^3\\ |\\ CO.OH.\end{matrix}$

Moleculargewicht: 60.

(In 100 Theilen, C: 40,0; H: 6,66; O: 53,34.)

(Methylcarbonsäure.)

Geschichtliches. Die mit dem Namen „Essig" bezeichnete verdünnte Essigsäure war bereits im Alterthume bekannt und findet daher als solche im alten Testamente wiederholt Erwähnung. Die Reinigung des Essigs durch Destillation lehrte Geber (8. Jahrhundert). Die Darstellung concentrirteren Essigs durch trockne Destillation essigsaurer Salze, besonders des essigsauren Kupfers und des essigsauren Bleies, wurde erst im 15. Jahrhundert durch Basilius Valentinus und durch andere Alchemisten bekannt.

Der Holzessig wird schon von Glauber (1648) erwähnt, ist jedoch erst am Ende des vorigen Jahrhunderts näher untersucht. Die Krystallisirbarkeit der Essigsäure beobachtete Graf Laurageais (1759), indessen machten erst Westendorf (1772) und besonders Lowitz (1789 bis 1793) eingehendere Angaben über die Bereitung der krystallisirten Essigsäure, des sogenannten Eisessigs.

Vorkommen. Die Essigsäure kommt in kleiner Menge, theils frei, theils gebunden an Kalium und Calcium in dem Safte vieler Pflanzen, besonders der Bäume vor. Auch im thierischen Organismus findet sich dieselbe, wie z. B. im Schweiss, in den Drüsensäften, in der Muskelflüssigkeit, im Harn etc. Als Glycerid kommt die Essigsäure vor im Crotonöl, in dem Oele von *Evonymus europaeus* und in anderen fetten Oelen; als Octyläther in den ätherischen Oelen von *Heracleum giganteum* und *Heracleum sphondylium*, als Bornyläther im Fichtennadelöl etc.

Bildung. Essigsäure wird in grösserer oder kleinerer Menge erzeugt bei einer beträchtlichen Anzahl von Zersetzungen organischer Verbindungen. Sie entsteht z. B. bei der Oxydation zahlreicher organischer Körper, ebenso wenn letztere in Fäulniss übergehen oder mit Aetzkali geschmolzen oder der trocknen Destillation unterworfen werden.

Essigsäure wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Natriummethyl (vergl. S. 316):

$$CH^3Na + CO^2 = CH^3{-}CO.ONa,$$

ebenso bei der Zersetzung von Acetonitril (Cyanmethyl) durch Kaliumhydroxyd oder durch Salzsäure (vergl. S. 315):

$$CH^3{-}CN + H^2O + KOH = CH^3{-}CO.OK + NH^3$$
$$CH^3{-}CN + 2H^2O + HCl = CH^3{-}CO.OH + NH^4Cl.$$

Reichliche Mengen von Essigsäure liefert ferner der Aethylalkohol unter dem Einflusse oxydirender Agentien (vergl. unten).

Um Essigsäure darzustellen, bedient man sich mehrerer Methoden, deren Art verschieden ist, je nach dem Grade der Reinheit und der Concentration, welche das zu erzielende Product besitzen soll. Reine Essigsäure wird stets aus wasserfreien essigsauren Salzen gewonnen; verdünnte, mit verschiedenen anderen Producten gemengte, durch Oxydation von Aethylalkohol oder durch trockne Destillation vegetabilischer Stoffe, besonders des Holzes.

Reine Essigsäure.

Syn.: *Acidum aceticum*, *Acidum aceticum concentratum*, *Acetum glaciale*, Eisessig, Essigsäurehydrat.

Die Bereitung reiner Essigsäure geschah früher durch trockene Destillation von essigsaurem Kupfer oder durch Destillation von essigsaurem Blei mit Schwefelsäure oder mit saurem Kaliumsulfat. Gegenwärtig unterwirft man zu diesem Zwecke gewöhnlich ein Gemisch aus

entwässertem, essigsaurem Natrium und concentrirtester Schwefelsäure der Destillation.

D a r s t e l l u n g. Die Darstellung der reinen Essigsäure aus essigsaurem Natrium ist nur dann lohnend, wenn dieselbe in grösserem Maassstabe zur Ausführung gelangt. Um das essigsaure Natrium: CH^3—CO . ONa + 3 H^2O, behufs Verwendung zur Darstellung von reiner Essigsäure, von seinem Krystallwasser v o l l s t ä n d i g zu befreien, erhitzt man dasselbe bei mässigem Feuer, unter stetem Umrühren, in einem eisernen Kessel oder Grapen. Das essigsaure Natrium schmilzt hierbei zunächst in seinem Krystallwasser (75°) und verwandelt sich dann allmälig in ein weisses, lockeres, wasserfreies Pulver (120° C.), welches schliesslich gegen 300° von Neuem schmilzt. Das Erhitzen des essigsauren Natriums ist bis zu letzterem Punkte fortzusetzen, da ohne vorheriges vollständiges Schmelzen leicht etwas Wasser davon zurückgehalten wird. Allzu starke Erhitzung ist jedoch zu vermeiden, da hierdurch eine theilweise Zersetzung des entwässerten Salzes bewirkt wird. 60 Thle. derartig entwässerten,

Fig. 33.

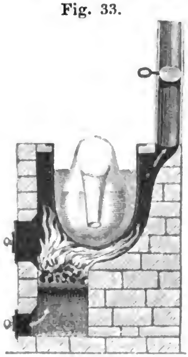


Fig. 34.



nach dem Erstarren fein zerriebenen, essigsauren Natriums: CH^3—CO . ONa (entsprechend etwa 100 Thln. krystallisirten essigsauren Natriums: CH^3—CO . ONa + 3 H^2O), werden alsdann zur Darstellung von Essigsäure noch warm in eine trockene, tubulirte Retorte gebracht und letztere derartig in eine Sandcapelle gestellt, dass unter dem Boden sich eine 1 bis 2 cm hohe Sandschicht befindet und der grösste Theil der Retorte von Sand umgeben ist (Fig. 33). N a c h d e m d i e R e t o r t e m i t e i n e r V o r l a g e v e r s e h e n i s t, welche sich an den Retortenhals möglichst anschliesst und in die letzterer bis zur Wölbung hineinreicht (Fig. 34), giesse man durch den Tubus der Retorte auf das erkaltete essigsaure Natrium a l l m ä l i g 75 Thle. arsenfreier Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1,842, bereitet durch Mischen von 20 Thln. rauchender Schwefelsäure mit 55 Thln. englischer Schwefelsäure. Ein Lutiren der Vorlage ist nicht erforderlich; die Abkühlung derselben ist durch kaltes Wasser, welches auf ein die Vorlage bedeckendes Tuch fliesst, zu bewirken.

Hat die Schwefelsäure das essigsaure Salz gleichmässig durchzogen, so bewirke man die Destillation durch mässiges, directes Feuer. Da die ersten Antheile des Destillates stets noch kleine Mengen von Wasser und auch von Salzsäure enthalten, wenn das angewendete essigsaure Natrium oder die Schwefel-

säure chlorhaltig war, so ist die anfänglich übergehende Essigsäure so lange gesondert aufzufangen und zu verwerfen, als sie sich nicht frei von diesen Verunreinigungen erweist. Um letzteres zu constatiren, prüfe man das anfängliche Destillat von Zeit zu Zeit auf seine Lösungsfähigkeit von möglichst frischem Citronenöl, ebenso auf die Abwesenheit von Chlor (s. unter Prüfung der Essigsäure).

Erweist sich das anfängliche Destillat frei von Wasser und Chlorwasserstoff, so wechsele man die Vorlage, und setze alsdann die Destillation bei mässigem Feuer so lange fort, bis die Hauptmenge der der Theorie nach zu erwartenden Essigsäure übergegangen ist. Da die letzten, meist erst bei verstärktem Feuer übergehenden Antheile der Essigsäure, in Folge secundärer Processe (siehe unten), häufig durch schweflige Säure, Schwefel, empyreumatische Stoffe etc. verunreinigt sind, so fange man diese gesondert auf, und wechsele daher gegen Ende der Operation von Neuem die Vorlage. Diese letzten Antheile des Destillates können so lange zu dem Hauptdestillate gegossen werden, als sie sich bei der Prüfung frei von schwefliger Säure erweisen (siehe unten). Der Hauptvorgang bei obiger Destillation ist folgender:

$C^2H^3NaO^2$	+	H^2SO^4	=	$C^2H^4O^2$	+	$NaHSO^4$
Essigsaures Natrium		Schwefelsäure		Essigsäure		Saures Natriumsulfat.
(82)		(98)		(60)		

Die gegen Ende der Destillation, namentlich bei verstärktem Feuer, stattfindende Bildung von schwefliger Säure, und unter Umständen auch von Schwefelwasserstoff, Schwefel etc., beruht auf einer Abscheidung kleiner Mengen von Kohle aus dem angewendeten entwässerten essigsauren Natrium, welche ihrerseits dann reducirend auf das gebildete saure Natriumsulfat und die Schwefelsäure einwirkt:

$2H^2SO^4$	+	C	=	CO^2	+	$2SO^2$	+	$2H^2O$
Schwefelsäure		Kohle		Kohlensäureanhydrid		Schwefligsäureanhydrid		Wasser

$NaHSO^4$	+	$2C$	=	$NaSH$	+	$2CO^2$
Saures Natriumsulfat		Kohle		Natriumsulfhydrat		Kohlensäureanhydrid

$NaSH$	+	$C^2H^4O^2$	=	$C^2H^3NaO^2$	+	H^2S
Natriumsulfhydrat		Essigsäure		Essigsaures Natrium		Schwefelwasserstoff

$$SO^2 + 2H^2S = 3S + 2H^2O.$$

Um die letzten Antheile des Essigsäuredestillates von schwefliger Säure zu befreien, versetze man 100 Thle. davon mit einem Theile zerriebenen Kaliumdichromats und einem Theile entwässerten essigsauren Natriums, und unterwerfe das Gemisch, nach mehrstündiger Digestion, einer nochmaligen Destillation:

$2K^2Cr^2O^7$	+	$3SO^2$	=	$2K^2CrO^4$	+	$Cr^2(SO^4)^3$
Kaliumdichromat		Schwefligsäureanhydrid		Kaliumchromat		Chromoxydsulfat.

An Stelle von Kaliumdichromat kann zu diesem Zwecke auch Kaliumpermanganat Verwendung finden.

Da nach obiger Gleichung 82 Thle. wasserfreien essigsauren Natriums 60 Thle. Essigsäure liefern, so müssten der Theorie nach die angewendeten

60 Thle. (entsprechend 100 Thln. krystallisirten essigsauren Natriums) 43,9 Thle. Essigsäure ergeben:

$$82 : 60 = 60 : x; \quad x = 43,9.$$

In praxi übersteigt die Ausbeute an Essigsäure jedoch 40 bis 41 Thle. nicht.

Die von Melsens empfohlene Darstellung reiner Essigsäure durch Erhitzen von zweifach essigsaurem Kalium: $C^2H^3KO^2 + C^2H^4O^2$, welches hierbei in essigsaures Kalium und Essigsäure zerfällt, hat wegen der Schwierigkeiten, mit denen sich die geeignetste Destillationstemperatur einhalten lässt, keine praktische Bedeutung erlangt. Dagegen lässt sich reine Essigsäure dadurch gewinnen, dass man möglichst concentrirte Essigsäure bei einer Temperatur unter 0° in einer Flasche auskrystallisiren lässt, die Flasche dann umdreht und die Krystallmasse bei 0 bis +4° während mehrerer Stunden möglichst vollständig abtropfen lässt. Die zurückbleibende Krystallmasse besitzt dann eine sehr hohe Concentration. Mit der abgetropften flüssigen Säure lässt sich dieses Concentrationsverfahren meist mit Erfolg wiederholen.

Eigenschaften. Die vollkommen wasserfreie Essigsäure ist unter 16° C. eine weisse, aus rhombischen Tafeln bestehende, eisartige Krystallmasse (daher die Bezeichnung „Eisessig"), welche bei +16,7° C. zu einer farblosen, leicht beweglichen, stechend sauer riechenden und schmeckenden, auf der Haut Blasen ziehenden Flüssigkeit schmilzt. Die Essigsäure siedet bei 118° C. und liefert dabei Dämpfe, welche sich leicht entzünden lassen und dann mit blass blauer Flamme brennen. Die Dampfdichte der Essigsäure beträgt bei 250° C. 2,09, bei 125° C. dagegen anormal 3,20. Das specif. Gewicht der Essigsäure ist 1,0553 bei 15° C.

Die reine Essigsäure mischt sich mit Wasser, Alkohol und mit Aether in jedem Mengenverhältnisse. Auch Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, ätherische Oele, Campher und Harze werden von der Essigsäure, besonders in der Wärme, reichlich gelöst. Schwefel und Phosphor lösen sich, selbst in heisser Essigsäure, nur in geringer Menge. Bei der Aufbewahrung an der Luft zieht die reine Essigsäure begierig Wasser an. Mischt man dieselbe mit wenig Wasser, so findet unter Entwickelung von Wärme eine Verminderung des Volums und eine Erhöhung des specifischen Gewichtes statt. Letztere Erscheinungen treten am meisten hervor, wenn man je ein Molecül Essigsäure (77 Gewthle.) und Wasser (23 Gewthle.) mit einander mischt. Das auf diese Weise entstehende Essigsäurehydrat (Acetyltrihydrat): $C^2H^4O^2 + H^2O$ oder $CH^3—C(OH)^3$, besitzt ein specif. Gewicht von 1,0748 bei 15° C. Dasselbe ist eine farblose, nicht krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche bei 123° C., unter theilweiser Zerlegung in Essigsäure und Wasser, siedet. Fügt man dem Essigsäurehydrate: $C^2H^4O^2 + H^2O$, Wasser zu, so nimmt das specifische Gewicht der Mischung wieder ab, so dass eine Säure, welche etwa 43 Proc. reiner Essigsäure und 57 Proc. Wasser enthält, das gleiche specifische Gewicht besitzt, wie die reine, vollkommen wasserfreie Essigsäure (vergl. nachstehende Tabelle). Das specifische Gewicht der Essigsäure bietet somit bei Säuren über 43 Proc. keinen sicheren Anhalt für den Gehalt an reiner Essigsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht auf Essigsäure ein, beim Erhitzen findet unter Bräunung und Entwickelung von Schwefligsäure- und Kohlensäureanhydrid eine tiefer greifende Zersetzung statt. Schwefelsäureanhydrid löst sich in der Essigsäure ohne Gasentwickelung auf; bei gelindem Erwärmen findet directe Vereinigung zu Sulfoessigsäure: $\begin{matrix} CH^2.SO^3H \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, statt, einer zweibasischen Säure, die in farblosen, zerfliesslichen, bei 62 bis 63° C. schmelzenden Prismen krystallisirt.

Durch Salpetersäure wird die Essigsäure nur wenig angegriffen; auch gegen andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Kaliumpermanganat etc., zeigt sie sich in der Kälte ziemlich beständig. Geringe Mengen von Kaliumpermanganat werden jedoch durch reine Essigsäure rasch entfärbt.

Chlor wirkt bei Lichtabschluss nur sehr wenig auf die Essigsäure ein, im Sonnenlichte dagegen findet lebhafte Einwirkung statt unter Bildung von Chloressigsäuren (siehe dort). Mit Brom verbindet sich die Essigsäure bei Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff zu einer krystallinischen, wenig beständigen, rothen Masse: $[C^2H^4O^2Br^2]^4 HBr$.

Leitet man Essigsäuredampf durch ein glühendes Rohr, so widersteht ein Theil der Zersetzung, ein anderer Theil wird unter Bildung von Kohle, Kohlensäureanhydrid, brennbaren Gasen, Aceton etc. zersetzt.

Trocknes Calciumcarbonat wird von reiner Essigsäure nicht verändert; erst bei Zusatz von Wasser findet Lösung desselben statt.

Unterwirft man einen Theil reiner Essigsäure mit zwei Theilen Fünffach-Schwefelphosphor der Destillation, so geht die einbasische Thioessigsäure oder Thiacetsäure: $CH^3—CO.SH$, als eine farblose, beim Aufbewahren gelb werdende Flüssigkeit über. Dieselbe besitzt einen unangenehmen, an Essigsäure und an Schwefelkohlenstoff erinnernden Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und siedet bei 93° C.

Erkennung der Essigsäure und ihrer Salze. Im freien Zustande macht sich die Essigsäure, bei nicht allzu starker Verdünnung, schon durch ihren charakteristischen Geruch kenntlich. Sehr stark verdünnte Essigsäure neutralisire man mit einem Alkali und verdampfe die Lösung auf ein sehr kleines Volum oder zur Trockne. Zur Erkennung des hierbei zurückbleibenden essigsauren Salzes können die folgenden Reactionen dienen:

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen oder damit gelinde erwärmt, entwickelt sich der charakteristische Geruch nach Essigsäure, welcher nach Zusatz von etwas Alkohol in den des Essigäthers übergeht. Eisenchlorid färbt die Lösung der essigsauren Salze, in Folge der Bildung von essigsaurem Eisenoxyd, tief roth; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Salzsäure, ebenso beim Kochen, indem sich in letzterem Falle basisch-essigsaures Eisenoxyd als rothbrauner Niederschlag abscheidet. Silbernitrat scheidet aus concentrirten Alkaliacetatlösungen weisses, krystallinisches Silberacetat ab, welches sich in heissem Wasser löst und sich beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln wieder ausscheidet.

Am empfindlichsten zum Nachweise der Essigsäure ist die sogenannte Kakodylreaction, beruhend auf der Erzeugung von flüchtigem, bei

150° C. siedendem Kakodyloxyd (Cadet'scher Flüssigkeit, Dimethylarsenoxyd oder Alkarsin): $O<\begin{smallmatrix}As(CH^3)^2\\As(CH^3)^2\end{smallmatrix}$, eines giftigen Körpers von furchtbarem Geruche. Letztere Verbindung entsteht, neben dem bei 170° C. siedenden Kakodyl: $[As(CH^3)^2]^2$, wenn man das Gemisch eines essigsauren Alkalis mit Arsenigsäureanhydrid trocken in einem Reagensglase stark erhitzt. Soll Essigsäure in einem anderen essigsauren Salze oder in einer Flüssigkeit mittelst der Kakodylreaction nachgewiesen werden, so destillire man nach Zusatz von Schwefelsäure einen Theil ab, neutralisire das Destillat mit Kaliumcarbonat, dampfe zur Trockne ein und erhitze den Rückstand, nachdem er mit etwas Arsensäureanhydrid innig gemischt ist, in einem engen Reagensglase.

Es mag jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass auch einige kohlenstoffreichere Glieder der Essigsäurereihe unter den gleichen Bedingungen ähnliches Verhalten zeigen.

Prüfung. Die käufliche Essigsäure, der sogenannte Eisessig, enthält meist noch etwa 1 Proc. Wasser, häufig jedoch noch beträchtlich mehr. Die *Pharm. germ. Ed. III.* lässt als *Acidum aceticum* eine Essigsäure von mindestens 96 Proc. verwenden (Specif. Gewicht nicht über 1,064). Die gute Beschaffenheit der Essigsäure ergiebt sich, ausser durch die vollkommene Farblosigkeit und Flüchtigkeit, noch durch folgende Merkmale:

Concentration. Da die Concentration des Eisessigs, bezüglich der Wassergehalt desselben, aus oben erörterten Gründen nicht durch Bestimmung des specifischen Gewichtes ermittelt werden kann, so bestimmt man zu diesem Zwecke die Löslichkeit möglichst frischen, unverharzten Citronenöls in dem zu prüfenden Producte, oder man ermittelt den Gehalt desselben an Essigsäure auf alkalimetrischem Wege.

Nach den Angaben der *Pharm. germ. Ed. I.* sollen 10 Gewthle. Essigsäure 1 Gewthl. Citronenöl klar aufzulösen vermögen, oder 36 Tropfen Essigsäure sich mit 4 Tropfen unverharzten Citronenöles klar mischen. Dieser Anforderung entspricht bereits eine Essigsäure von 95 bis 96 Proc. $C^2H^4O^2$. Eine Essigsäure von 99 Proc. $C^2H^4O^2$ löst Citronenöl in jedem Mengenverhältnisse.

Um noch kleinere Wassermengen, als 1 Proc. in dem Eisessig zu erkennen, kann man sich nach Flückiger des Schwefelkohlenstoffs bedienen, indem bei 20° C. gleiche Theile krystallisirbarer Essigsäure und reinen Schwefelkohlenstoffs eine klare Flüssigkeit bilden, die sich jedoch bei Erniedrigung der Temperatur trübt. Bringt man daher die beiden Flüssigkeiten in diesem Mengenverhältnisse in einem trockenen Reagensglase zusammen und erwärmt die Mischung durch die geschlossene Hand, so resultirt bei reiner, d. h. wasserfreier Essigsäure eine vollkommen klare Lösung, wogegen schon die Anwesenheit der geringsten Mengen Wassers eine Trübung verursacht. Der Gehalt des Eisessigs an reiner Essigsäure: $C^2H^4O^2$, lässt sich auch leicht durch Sättigung einer genau abgewogenen Menge desselben mit einer Alkalilösung von bekanntem Gehalte ermitteln. Zu diesem Behufe wäge man sich 1 bis 2 g von dem zu prüfenden Eisessig genau in einem Wägegläschen ab, giesse alsdann diese Menge in ein Becherglas, spüle das Gläschen mehrmals mit Wasser nach, füge zu der gemischten Flüssigkeit einige Tropfen Phenolphtaleïn-

lösung (1 : 100)*) und lasse unter Umschwenken so viel Normal-Kalilauge zufliessen, bis die Färbung des Gemisches aus Farblos in Blassrosa übergegangen ist.

Aus der Menge der verbrauchten Normal-Kalilauge lässt sich dann leicht die Menge $C^2H^4O^2$, welche in der angewendeten Quantität Eisessig enthalten war, berechnen (1 ccm Normal-Kalilauge = 0,06 g $C^2H^4O^2$, siehe unter *Acetum concentratum* und *Acetum*).

Nach der *Pharm. germ. Ed. III.* sollen 5 ccm eines Gemisches aus 1 Thl. Essigsäure und 9 Thln. Wasser mindestens 8 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung erfordern = 8 × 0,06 = 0,48 g $C^2H^4O^2$, entsprechend 96 Proc. $C^2H^4O^2$:

$$0{,}5 : 0{,}48 = 100 : x; \quad x = 96.$$

Empyreuma, aldehydartige Körper (Furfurol: $C^5H^4O^2$) etc. Fügt man zu einem Gemische aus 5 ccm Eisessig und 15 ccm Wasser 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), so verschwinde die hierdurch erzeugte blassrosa Färbung nicht innerhalb von zehn Minuten. Unverdünnter Eisessig wirkt an und für sich entfärbend auf die Lösung des Kaliumpermanganats ein.

Beträchtlichere Mengen empyreumatischer Beimengungen lassen sich in dem Eisessig auch durch den brenzlichen Geruch erkennen, welcher sich nach der Neutralisation mit Sodalösung bemerkbar macht.

Der im Verhältnisse von 1 : 20 mit Wasser verdünnte Eisessig werde weder durch Silbernitratlösung: Chlorverbindungen, noch durch Chlorbaryumlösung (selbst auch bei längerem Stehen): Schwefelsäure, noch durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (von letzterem nach der Neutralisation mit Ammoniak): Metalle, getrübt oder irgendwie verändert.

Arsengehalt. Ein Gemisch aus 1 ccm Essigsäure und 3 ccm Bettendorf'schem Reagens (siehe I. anorgan. Theil, S. 473) zeige nach einstündigem Stehen keine bräunliche Färbung.

Schweflige Säure. Da ein Gehalt des Eisessigs an schwefliger Säure schon nach kurzer Zeit auch einen Gehalt an Schwefelsäure zur Folge hat, so wird sich das Vorhandensein ersterer Säure meist schon durch das Eintreten der Schwefelsäurereaction anzeigen, und kann daher umgekehrt aus der vollständigen Abwesenheit der Schwefelsäure meist auch auf die Abwesenheit der schwefligen Säure geschlossen werden. Die Anwesenheit der schwefligen Säure wird sicher dargethan, wenn man der zu prüfenden Essigsäure (1 : 10 mit Wasser verdünnt) zunächst etwas Chlorwasser zufügt und alsdann mittelst Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure prüft:

$$H^2SO^3 + 2Cl + H^2O = H^2SO^4 + 2HCl.$$

Das Vorhandensein von schwefliger Säure im Eisessig macht sich auch durch eine milchige Trübung oder ein Opalisiren bemerkbar, wenn man die mit zwei Theilen Wasser verdünnte Essigsäure mit etwas klarem Schwefelwasserstoffwasser versetzt:

$$H^2SO^3 + 2H^2S = 3S + 3H^2O.$$

Anwendung. Die reine Essigsäure findet zu pharmaceutischen und technischen Zwecken nur selten Verwendung, dagegen bildet sie ein unentbehrliches Lösungsmittel bei der Darstellung vieler wissenschaftlicher Präparate und bei der Ausführung mancher wissenschaftlicher Untersuchungen.

*) Lackmuslösung ist hierbei als Indicator nicht brauchbar, da sich die Uebergangsfärbung nicht scharf markirt.

Tabelle
über das specifische Gewicht der Essigsäure mit verschiedenem Gehalte an $C^2H^4O^2$ bei 15° C. nach Oudemans.

Proc. $C^2H^4O^2$	Specif. Gewicht	Proc. $C^2H^4O^2$	Specif. Gewicht	Proc. $C^2H^4O^2$	Specif. Gewicht	Proc. $C^2H^4O^2$	Specif. Gewicht
0	1,000	26	1,0363	51	1,0623	76	1,0747
1	1,0007	27	1,0375	52	1,0631	77	1,0748
2	1,0022	28	1,0388	53	1,0638	78	1,0748
3	1,0037	29	1,0400	54	1,0646	79	1,0748
4	1,0052	30	1,0412	55	1,0653	80	1,0748
5	1,0067	31	1,0424	56	1,0660	81	1,0747
6	1,0083	32	1,0436	57	1,0666	82	1,0746
7	1,0098	33	1,0447	58	1,0673	83	1,0744
8	1,0113	34	1,0459	59	1,0679	84	1,0742
9	1,0127	35	1,0470	60	1,0685	85	1,0739
10	1,0142	36	1,0481	61	1,0691	86	1,0736
11	1,0157	37	1,0492	62	1,0697	87	1,0731
12	1,0171	38	1,0502	63	1,0702	88	1,0726
13	1,0185	39	1,0513	64	1,0707	89	1,0720
14	1,0201	40	1,0523	65	1,0712	90	1,0713
15	1,0214	41	1,0533	66	1,0717	91	1,0705
16	1,0228	42	1,0543	67	1,0721	92	1,0696
17	1,0242	43	1,0552	68	1,0725	93	1,0686
18	1,0256	44	1,0562	69	1,0729	94	1,0674
19	1,0270	45	1,0571	70	1,0733	95	1,0660
20	1,0284	46	1,0580	71	1,0737	96	1,0644
21	1,0298	47	1,0589	72	1,0740	97	1,0625
22	1,0311	48	1,0598	73	1,0742	98	1,0604
23	1,0324	49	1,0607	74	1,0744	99	1,0580
24	1,0337	50	1,0615	75	1,0746	100	1,0553
25	1,0350						

Verdünnte Essigsäure.

Syn.: *Acidum aceticum dilutum, Acetum concentratum.*

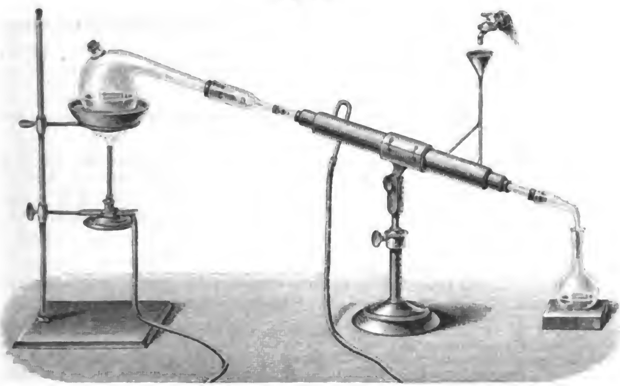
Darstellung. 12 Thle. krystallisirten essigsauren Natriums werden in einer tubulirten, damit etwa zur Hälfte angefüllten Retorte mit 10 Thln. arsenfreier, englischer Schwefelsäure übergossen, und wird alsdann das Gemisch,

nachdem die Säure das Salz gleichmässig durchzogen hat, im Sandbade bei mässigem Feuer der Destillation unterworfen (vergl. S. 328). Die Verdichtung der entweichenden Dämpfe kann entweder durch eine Vorlage geschehen, welche sich direct an den Retortenhals anschliesst (vergleiche Fig. 34, a. S. 328), oder durch einen Liebig'schen Kühler, der mittelst eines Vorstosses (*a*) mit der Retorte in Verbindung steht (Fig. 35).

Da die ersten Antheile des Destillates häufig kleine Mengen von Salzsäure enthalten, so sind dieselben so lange gesondert aufzufangen, als nach Verdünnung mit Wasser, durch Silbernitratlösung noch eine Opalisirung hervorgerufen wird. Die letzten, erst bei verstärktem Feuer übergehenden, bisweilen schweflige Säure enthaltenden Antheile des Destillates sondere man und reinige dieselben nöthigenfalls in der Weise, wie es unter Essigsäure S. 329 erörtert ist.

Die Menge des aus 12 Thln. krystallisirten essigsauren Natriums zu erzielenden Destillates wird etwa 9 Thle. betragen, welche alsdann mit Wasser

Fig. 35.



so weit zu verdünnen sind, dass das specifische Gewicht des Präparates bei 15° 1,0412 beträgt.

Der Vorgang bei obiger Darstellung ist folgender:

$(C^2H^3NaO^2 + 3H^2O)$	$+ H^2SO^4$	$= C^2H^4O^2$	$+ NaHSO^4$	$+ 3H^2O$
Essigsaures Natrium	Schwefelsäure	Essigsäure	Saures Natriumsulfat	Wasser.
(136)	(98)	(60)		

Da nach vorstehender Gleichung 136 Thle. krystallisirten essigsauren Natriums 60 Thle. reiner Essigsäure liefern, so werden die angewendeten 12 Thle. davon 5,29 Thle., entsprechend 17,63 Thln. Essigsäure von 30 Proc., ergeben:

$$136 : 60 = 12 : x; \quad x = 5,29$$
$$30 : 100 = 5,29 : x; \quad x = 17,63.$$

In praxi wird die Ausbeute etwas weniger betragen.

Eigenschaften. Die verdünnte Essigsäure der *Pharm. germ. Ed. III.* ist eine klare, farblose Flüssigkeit mit einem Gehalte von

30 Proc. reiner Essigsäure. Letzterem entspricht bei 15° C. ein specif. Gewicht von 1,0412.

Prüfung. Die Prüfung der verdünnten Essigsäure ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die der reinen Essigsäure. Zur Ermittelung von Empyreuma und von schwefliger Säure (mittelst Schwefelwasserstoff) ist eine vorhergehende Verdünnung mit Wasser unnöthig; für die übrigen Reactionen ist eine solche im Verhältnisse von 1:5 ausreichend.

Die Ermittelung des Gehaltes an reiner Essigsäure wird in der verdünnten Essigsäure am bequemsten durch Titration mit Normal-Kalilauge oder mit titrirtem Barytwasser ermittelt werden.

Zu diesem Behufe messe man mittelst Pipette 5 ccm des zu prüfenden *Acetum conc.* ab, rechne dieselben nach dem specifischen Gewichte auf Gramme um, und titrire, nach Verdünnung mit Wasser, unter Anwendung von Phenolphtaleïnlösung als Indicator, mit Normal-Kalilauge, bis die Färbung der Flüssigkeit in Blassrosa übergegangen ist. Lackmuslösung ist als Indicator hierbei nicht verwendbar (siehe S. 333). Aus der Menge der verbrauchten Normal-Kalilauge lässt sich alsdann leicht der Gehalt an reiner Essigsäure berechnen.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(60)}{C^2H^4O^2} + \underset{(56)}{KOH} = C^2H^3KO^2 + H^2O$$

entsprechen 56 g KOH 60 g $C^2H^4O^2$, oder 0,056 g KOH = 1 ccm Normal-Kalilauge (56 g KOH : 1000 ccm) entsprechen 0,06 g $C^2H^4O^2$.

Beispiel. Angenommen, man habe 5 ccm *Acetum concentratum* vom specif. Gewichte 1,041 abgemessen und zu deren Sättigung 26 ccm Normal-Kalilauge verbraucht, so würden jene 5 ccm *Acetum concentratum* = 5,205 g (5 × 1,041) 26 × 0,06 = 1,56 g $C^2H^4O^2$ enthalten, entsprechend einem Gehalte von 29,97 Proc. $C^2H^4O^2$:

$$5{,}205 : 1{,}56 = 100 : x; \quad x = 29{,}97.$$

Findet titrirtes Barytwasser zur maassanalytischen Bestimmung der Essigsäure Verwendung, so entsprechen 171 g $Ba(OH)^2$ 120 g $C^2H^4O^2$.

Der mit Kalilauge oder Barytwasser neutralisirte *Acetum concentratum* zeige keinen brenzlichen Geruch.

Anwendung. Der officinelle *Acetum concentratum* dient zur Darstellung essigsaurer Salze. Die technisch aus Natriumacetat oder Calciumacetat (aus Holzessig bereitet) gewonnene verdünnte Essigsäure, Holzessigsäure, *Acidum aceticum technicum*, von 35 bis 50 Proc. $C^2H^4O^2$, dient zu gleichem Zwecke, im rectificirten Zustande findet dieselbe auch als Essigessenz zur Herstellung von Speiseessig Verwendung. Im letzteren Falle wird derselben bisweilen eine geringe Menge Essigäther zugefügt.

Zur Darstellung der Holzessigsäure unterwirft man gewöhnlich das Calciumacetat in gusseisernen, mit kupferner Kühlschlange versehenen Destillirblasen mit Salzsäure der Destillation. Die Menge der anzuwendenden Salzsäure richtet sich nach der Zusammensetzung des Calciumacetats und nach der Stärke der darzustellenden Essigsäure. Bei Anwendung von 90 bis 95 Thln. Salzsäure von 32 bis 33 Proc. auf 100 Thle. Calciumacetat resultirt eine Essigsäure von etwa 50 Proc. Dieselbe ist frei von Salzsäure, farblos und nur von schwach empyreumatischem Geruch, daher für die meisten technischen Zwecke direct verwendbar. Durch Digestion mit etwas Kaliumdichromat und concentrirter

Schwefelsäure, und darauf folgende Destillation lässt sich das Empyreuma beseitigen.

Essig.

Syn.: *Acetum, Acetum vini, Acetum crudum.*

Geschichtliches. Wie bereits S. 326 erörtert, war die Bereitung der mit dem Namen „Essig" bezeichneten verdünnten Essigsäure bereits im Alterthume bekannt. Die Einführung des gegenwärtig hauptsächlich angewendeten Verfahrens der sogenannten Schnellessigfabrikation ist das Verdienst von Schützenbach (1823), nachdem bereits Lavoisier (1786) beobachtet hatte, dass der Weingeist durch Aufnahme von Sauerstoff Essig liefert. Mit dem Studium des hierbei sich vollziehenden Processes beschäftigten sich Pasteur und Liebig in besonders eingehender Weise.

Zur Darstellung des Essigs dient hauptsächlich der Aethylalkohol im verdünnten Zustande. Obschon der reine Aethylalkohol weder im verdünnten noch im concentrirten Zustande durch Luft oder durch reinen Sauerstoff direct in Essigsäure verwandelt wird, so vollzieht sich diese Umbildung doch mit Leichtigkeit bei Gegenwart von Substanzen, welche im Stande sind, den Sauerstoff in grösserer Menge aufzunehmen und ihn hierdurch im activen, vielleicht ozonisirten Zustande auf oxydirbare Körper zu übertragen. Solche Sauerstoff übertragende Substanzen sind z. B. das fein vertheilte Platin, der sogenannte Platinmohr, ferner gewisse niedere pflanzliche Organismen, wie das sogenannte Essigferment, eine Pilzart: *Micrococcus aceti* (*Mycoderma aceti*, *Bacterium aceti*) etc. Von diesen Sauerstoff übertragenden Substanzen hat der Platinmohr zur Essigdarstellung bis jetzt nur eine geringe praktische Verwendung gefunden, wogegen der *Micrococcus aceti* bei der Einleitung und Fortführung des Essigbildungsprocesses eine überaus wichtige Rolle spielt.

Die Art und Weise, in der der *Micrococcus aceti* die Umwandlung des Aethylalkohols in Essig vollzieht, ist bis in die neuere Zeit der Gegenstand lebhafter Controverse gewesen. Während nach Pasteur die Bildung des Essigs als ein rein physiologischer Process, eine Art Gährung — Essiggährung — zu charakterisiren ist, ist nach der Ansicht von Liebig die Umwandlung von Aethylalkohol in Essig durch den *Micrococcus aceti* nichts Anderes, als ein einfacher Oxydationsprocess. Die letztere Anschauung dürfte den thatsächlichen Verhältnissen wohl am meisten entsprechen.

Darstellung. Das älteste Verfahren der Bereitung von Essig besteht darin, dass man schwach alkoholische Flüssigkeiten, wie Bier, Wein etc., oder unreine, verdünnte Zuckerlösungen, wie Fruchtsäfte, Bierwürze etc., längere Zeit bei Luftzutritt und bei einer Temperatur von 20 bis 35° C. sich selbst überlässt. Die hierzu angewendeten Flüssigkeiten nehmen unter diesen Bedingungen, in Folge einer Bildung von Essigsäure, allmälig saure Reaction und sauren Geschmack an — Sauerwerden derselben —. Die Ursache dieser hierbei stattfindenden Umwandlung von Aethylalkohol in Essigsäure ist jedenfalls

in der Anwesenheit niederer pflanzlicher Organismen zu suchen, deren Keime aus der Luft in diese Flüssigkeiten hineingelangen, sich hier entwickeln und alsdann den aufgenommenen Sauerstoff im activen, vermuthlich ozonisirten Zustande auf den Aethylalkohol oxydirend übertragen. Zuckerhaltige Flüssigkeiten werden durch diese Organismen zunächst in alkoholische Gährung versetzt und alsdann der hierdurch erzeugte Aethylalkohol zu Essigsäure oxydirt.

Die Essigbildung tritt in alkoholischen oder zuckerhaltigen Flüssigkeiten noch schneller ein, wenn man denselben etwas fertigen Essig, der stets den Essigpilz: *Micrococcus aceti*, in beträchtlicher Menge enthält, zusetzt.

Die überwiegend grössten Mengen des im Handel befindlichen Essigs werden gegenwärtig durch das Verfahren der sogenannten Schnellessig-

Fig. 36.



fabrikation bereitet. Als Ausgangsmaterial — Essiggut — dient hierbei gewöhnlich reiner, verdünnter Aethylalkohol, welchen man zu diesem Zwecke mit circa 20 Proc. fertigen Essigs versetzt. Die Umwandlung des Essigguts in Essig geschieht in besonders construirten, 2 bis 3 m hohen und 1 bis 1,5 m weiten Fässern, den sogenannten Essigbildnern oder Essigständern (Fig. 36). Letztere enthalten in der Nähe des unteren Bodens und der oberen Oeffnung je einen Siebboden. Der Raum zwischen den beiden Siebböden ist mit aufgerollten Buchenholzspänen angefüllt, welche zuvor mit Essig imprägnirt sind, um hierdurch auf ihrer Oberfläche den Sauerstoff übertragenden Pilz: *Micrococcus aceti*, die sogenannte Essigmutter, anzusiedeln. Um dem zu oxydirenden Essiggute eine möglichst feine Vertheilung und eine mög-

lichst grosse Oberfläche zu geben, lässt man dasselbe an Bindfäden, welche in die Löcher des oberen Siebbodens eingeknüpft sind, langsam auf die Buchenspäne niederfliessen. Zur fortlaufenden Oxydation des derartig herabfliessenden, fein vertheilten, verdünnten Aethylalkohols ist es ferner erforderlich, dass in das Innere des Fasses ein genügender Luftstrom eintritt. Letzteres wird einerseits durch Löcher ermöglicht, welche sich an der Peripherie des Fasses (*a*), unterhalb des zweiten Siebbodens befinden, andererseits durch Luftcanäle, die in den oberen Siebboden (*d*) eingesetzt sind. Die in Folge der Oxydation des Aethylalkohols in dem Innern des Fasses entwickelte Wärme veranlasst ein gleichmässiges Aufsteigen der von unten her, durch die seitlichen Oeffnungen, eintretenden kalten Luft, während der erwärmte, von Sauerstoff grösstentheils befreite Luftrest durch die Luftcanäle des oberen Siebbodens austritt. Die Regulirung dieses Luftzuges ist für den normalen Verlauf der Essigbildung von grosser Wichtigkeit. Ist derselbe zu schwach, so entsteht Acetaldehyd (siehe S. 288), der sich leicht verflüchtigt, ist er zu lebhaft, so erreicht die Temperatur im Innern des Apparates nicht die zur gleichmässigen Oxydation erforderliche Höhe und es treten gleichzeitig beträchtliche Verluste an Alkohol auf.

Um die Verdunstung des Aethylalkohols möglichst zu vermindern, treibt man in manchen Fabriken in umgekehrter Richtung einen Luftstrom durch die Essigbildner, indem man denselben nicht von unten nach oben, sondern von oben nach unten durchstreichen lässt. Trotz dieser Vorrichtungen sind die Essigfabriken nicht im Stande, mehr als 88 bis 90 Proc. des verarbeiteten Alkohols in Essigsäure umzuwandeln. Gewöhnlich beträgt sogar der Verlust an Alkohol 16 bis 20 Proc.

Zum normalen Verlaufe der Essigbildung ist es ferner erforderlich, dass der angewendete Alkohol möglichst rein, besonders frei von Aldehyd und Fuselöl sei, und dass weiter das Essiggut möglichst vor mechanischen Verunreinigungen (Essigfliegen etc.) geschützt wird. Die für die Essigbildung geeignetste Temperatur ist ausserhalb der Essigbildner 15 bis 20° C., die innerhalb derselben 27 bis 35° C.

Der in den Essigbildnern erzeugte Essig sammelt sich allmälig an dem Boden derselben (*f*) an und fliesst von hier aus durch einen mit Heber verbundenen Hahn ab. Der Heber ist so eingerichtet, dass durch denselben nur die tiefsten, essigsäurereichsten Schichten abfliessen, jedoch immer noch eine Schicht warmen Essigs in den Essigbildnern zurückbleibt, welche fördernd auf die Umwandlung des neu zufliessenden Essigguts einwirkt.

Da das Essiggut durch einmaliges Passiren der Essigbildner noch nicht vollständig in Essig verwandelt wird, so lässt man dasselbe noch durch einen zweiten und nöthigenfalls noch durch weitere Essigbildner hindurchgehen.

Je nach der Verdünnung des angewendeten Alkohols ist die Stärke des gewonnenen Essigs eine verschiedene. Die Maximalmenge des durch die Schnellessigfabrikation zu erzielenden Essigsäuregehaltes beträgt etwa 13 Proc. $C^2H^4O^2$.

Der gewöhnliche Speiseessig enthält etwa 3 bis 4 Proc. Essigsäure, der nach der *Pharm. germ. Ed. III.* officinelle Essig 6 Proc. Essigsäure, der Essigsprit 7 bis 13 Proc. Essigsäure.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Essigs sind verschieden je nach der Art seiner Darstellung und je nach der Natur des hierzu verwendeten Materials. Wird zur Darstellung des Essigs reiner verdünnter Alkohol verwendet und dessen Bereitung mit genügender Sorgfalt zur Ausführung gebracht, so bildet der Essig eine farblose oder doch

nur schwach gelblich gefärbte, im Wesentlichen aus Wasser und Essigsäure bestehende Flüssigkeit von rein saurem Geschmack. Werden dagegen andere alkoholhaltige Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, gegohrene Fruchtsäfte etc., zur Darstellung von Essig benutzt, so sind dem hieraus erzeugten Producte noch andere, aus den angewendeten Materialien stammende Stoffe beigemengt, welche sowohl die Farbe, als auch den Geruch und Geschmack mehr oder minder beeinflussen. So enthält z. B. der aus Wein, Bier, Malz und aus Früchten bereitete Essig — der Wein-, Bier-, Malz- und Fruchtessig —, neben Wasser und Essigsäure noch kleine Mengen von Zucker, Eiweissstoffen, Gummi, Farbstoffen, Fruchtsäuren, Salzen etc.

Auch der auf dem Wege der Schnellessigfabrikation bereitete, zu arzneilichen Zwecken ausschliesslich zu verwendende Essig enthält ausser Wasser und Essigsäure noch kleine Mengen unveränderten Alkohols, geringe Quantitäten anorganischer Salze und Spuren von Essigäther. Essig, der aus fuselhaltigem Alkohol bereitet wurde, enthält ausser obigen Bestandtheilen noch Spuren von Isobuttersäure und kleine Mengen von unverändertem Amylalkohol, da letzterer bei der Essigbildung nicht angegriffen wird, sowie von essigsaurem Amyläther.

Prüfung. Der Essig sei eine vollkommen klare, mehr oder minder gefärbte Flüssigkeit, von rein saurem Geruche und Geschmacke. Der zu arzneilichen Zwecken verwendete Essig sei farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt. Letzterer enthalte 6 Proc. reiner Essigsäure: $C^2H^4O^2$.

Concentration. Wie bereits oben erwähnt, ist der Gehalt an Essigsäure in den verschiedenen Essigsorten ein verschiedener. Um den Säuregehalt des Essigs zu ermitteln, bringe man 10 ccm desselben in ein Becherglas oder in einen Erlenmeyer'schen Kolben, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu, und lasse unter Umschwenken so lange Normal-Kalilauge zufliessen, bis die Mischung eine blassrosa Färbung angenommen hat. Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Kalilauge lässt sich dann leicht, wie unter *Acetum concentratum* erörtert wurde, der Gehalt an Essigsäure berechnen. Lackmuslösung ist als Indicator hierbei nicht verwendbar, s. S. 333.

Angenommen, man habe zur Sättigung von 10 ccm Essig 10 ccm Normal-Kalilauge bedurft, von der, wie S. 336 erörtert, jedes Cubikcentimeter 0,06 g $C^2H^4O^2$ entspricht, so enthielten diese 10 ccm $10 \times 0{,}06 = 0{,}6$ g $C^2H^4O^2$, oder der Gehalt des geprüften Essigs beträgt 6 Proc. Essigsäure: $C^2H^4O^2$.

Sollte der zu titrirende Essig zu dunkel gefärbt sein, um die Endreaction mittelst Phenolphtaleïn- oder Rosolsäurelösung erkennen zu können, so lasse man unter Umrühren so lange Normal-Kalilauge zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Verdampfungsrückstand, Aschengehalt. Der Rückstand, welchen der aus reinem Weingeist bereitete Essig beim Verdampfen im Wasserbade und schliesslichen Trocknen bei 100° hinterlässt, überschreitet 0,1 Proc. nur sehr wenig. Bei Weinessig und noch mehr bei Bier- und Obstessig ist der Abdampfungsrückstand ein beträchtlicherer (0,2 bis 1 Proc.). Die *Pharm. germ. Ed. III.* gestattet einen Verdunstungsrückstand bis zu 1,5 Proc. Ein Verdunstungsrückstand über 0,5 Proc. dürfte jedoch bei Essig, der arzneilichen Zwecken dienen soll, zu beanstanden sein. Der Verdampfungsrückstand des

Essigs besitze durchaus keinen scharfen oder brennenden, von spanischem Pfeffer oder ähnlichen Pflanzenstoffen herrührenden Geschmack.

Aeschert man den Verdampfungsrückstand des Essigs durch vorsichtiges Glühen ein (vergl. S. 220), so verbleibe eine alkalisch reagirende Asche, deren Menge bei Essig, der aus reinem Alkohol dargestellt wurde, 0,05 Proc. nicht wesentlich übersteige. Der Aschengehalt des Wein-, Bier- und Obstessigs ist ein etwas beträchtlicherer (0,1 bis 0,2 Proc.).

Freie Mineralsäuren. Behufs Nachweises von freien Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) im Essig versetze man 10 ccm desselben mit einem bis zwei Tropfen einer Lösung von Methylanilinviolett oder von Trimethylrosanilin (Hofmann's Violett) in verdünntem Alkohol (1 : 1000). Ist der geprüfte Essig frei von Mineralsäuren, so nimmt derselbe eine rein violette Farbe an, enthält er dagegen kleine Mengen davon, so geht die violette Färbung je nach der Quantität der vorhandenen freien Mineralsäure in Blau ($^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Proc.) oder Grün ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc.) über. Diese Farbenänderung tritt noch mehr hervor, wenn man zum Vergleiche 10 ccm notorisch reinen Essigs mit der gleichen Menge Methylanilinviolettlösung versetzt.

Sollte sich bei dieser Prüfung des Essigs nur eine geringe Farbenänderung bemerkbar machen, so dampfe man den tingirten Essig im Wasserbade auf ein sehr kleines Volum ein und vergleiche die Färbung des Rückstandes mit der, welche der in gleicher Weise tingirte und eingedampfte reine Essig besitzt. Schon sehr kleine Mengen freier Mineralsäure führen bei letzterer Behandlung eine charakteristische Umwandlung des Violetts in Blau, bezüglich Grün herbei, veranlassen häufig sogar eine vollständige Entfärbung.

Haben vorstehende Reactionen ein positives Resultat ergeben, so kann man auf freie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure speciell noch in folgender Weise prüfen:

Freie Schwefelsäure. Bei Anwesenheit freier Schwefelsäure verbleibt ein schwarzer, kohliger Rückstand, wenn man 10 ccm des zu prüfenden Essigs mit einem Körnchen Zucker im Wasserbade eindampft.

Freie Salzsäure. Man destillire 100 ccm Essig bis auf ein möglichst kleines Volum ab und prüfe besonders die letzteren Antheile des Destillats mit Silbernitrat. Die Anwesenheit freier Salzsäure würde sich alsdann durch das Auftreten eines weissen, käsigen Niederschlages bemerkbar machen.

Freie Salpetersäure. Fügt man dem zu destillirenden Essig ein Körnchen Zucker zu, so treten bei Anwesenheit freier Salpetersäure gegen Ende der Destillation rothe Dämpfe in der Retorte auf. Vergl. auch I. anorg. Thl. S. 298, Prüfung mit Wolle.

Die Prüfung des Essigs auf freie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure kann in demselben nicht direct durch Chlorbaryum, Silbernitrat, bezüglich Schwefelsäure und Eisenvitriol ausgeführt werden, da in dem Essig stets kleine Mengen von schwefelsauren Salzen, Chlormetallen und bisweilen auch von salpetersauren Salzen, herrührend aus dem zur Bereitung verwendeten Wasser etc., vorhanden sind.

Die *Pharm. germ. Ed. III* gestattet im Essig bis zu 0,0283 Proc. SO^3 und 0,0175 Proc. Cl, da 20 g Essig nach dem Vermischen mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung (1 : 19) und mit 1 ccm Silbernitratlösung (17 : 1000) ein Filtrat liefern sollen, welches weder Schwefelsäure noch Chlor mehr enthält.

Oxalsäure. Eine Lösung von Calciumsulfat oder von Chlorcalcium liefere auch bei längerem Stehen keine Trübung oder Fällung von oxalsaurem Calcium. Bei Gegenwart freier Mineralsäuren übersättige man zuvor

den zu prüfenden Essig mit Ammoniak und säure alsdann wieder mit Essigsäure an.

Metalle. Schwefelwasserstoff verursache in dem zu prüfenden Essig weder Färbung noch Niederschlag: Blei, Kupfer, Zink etc. Schwefelammonium bewirke, nach der Neutralisation des Essigs mit Ammoniak, nur eine sehr schwache, von einer Spur Eisen herrührende, grünliche Färbung.

Fuselgehalt. Der mit Natriumcarbonat neutralisirte Essig besitze keinen Geruch nach Fusel oder nach essigsaurem Amyläther. Ersterer mache sich auch nicht bemerkbar, wenn der neutralisirte Essig im Wasserbade verdampft wird. Ein ungehöriger Gehalt an Alkohol würde sich hierbei gleichzeitig durch den Geruch erkennen lassen.

Die Kennzeichnung von Wein-, Bier- und Obstessig ist nicht in allen Fällen mit Sicherheit ausführbar. Meist charakterisiren sich dieselben durch die Farbe, den Geruch, den Geschmack und den verhältnissmässig hohen Verdampfungsrückstand. Der Weinessig unterscheidet sich von anderen Essigsorten hauptsächlich durch seinen, dem Weinbouquet ähnlichen Geruch, durch angenehmen Geschmack, sowie durch den Gehalt an Weinstein, der allerdings auch anderen Essigsorten zugesetzt sein könnte. Der Weinstein scheidet sich nach dem Eindampfen auf etwa $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums und Vermischen der klaren Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Alkohol allmälig aus und kann dann als solcher leicht gekennzeichnet werden.

Bieressig liefert eine starke Phosphorsäurereaction (mit Ammoniummolybdat) und reducirt, nach dem Neutralisiren, Fehling'sche Kupferlösung. Obstessig enthält gewöhnlich äpfelsaure Salze.

Anwendung. Der aus Alkohol, Wein, Bier und Obst bereitete Essig findet als Zusatz zu Speisen eine ausgedehnte Verwendung. Der aus Alkohol erzeugte Essig dient ferner zur Herstellung von Grünspan, von essigsaurem Blei, behufs Fabrikation von Bleiweiss, zur Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin, mittelst Eisen und Essig, sowie zur Darstellung mancher essigsaurer Salze.

Reiner Essig. Syn.: *Acetum purum, Acetum destillatum.* Der reine Essig war nach der *Pharm. germ. Ed. I.* durch Mischen von 1 Thl. verdünnter, 30procentiger Essigsäure (*Acetum concentratum*) mit 4 Thln. destillirten Wassers zu bereiten. Derselbe ist eine klare, farblose, vollkommen flüchtige Flüssigkeit von rein saurem Geschmack und Geruch, welche 6 Proc. Essigsäure: $C^2H^4O^2$, enthält.

Roher Holzessig.

Syn.: *Acetum pyrolignosum crudum*, rohe Holzsäure, rohe Holzessigsäure.

Wie bereits S. 177 erörtert wurde, entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes sowohl gasförmige, als auch flüssige Destillationsproducte. Ueberlässt man letztere einige Zeit der Ruhe, so trennen sie sich allmälig in eine braune, sauer reagirende, wässerige Schicht und in eine dickflüssige, braunschwarze, theerartige Masse — Holztheer. Die Ausbeuten, welche die verschiedenen Holzarten an Destillationsproducten und an Holzkohle liefern, sind gewichtlich nicht sehr verschieden. Sehr verschieden ist dagegen der Gehalt des wässerigen Destillats an Essigsäure. Hierbei unterscheiden sich Laubhölzer sehr vortheilhaft von

Nadelhölzern (siehe unten), und zwar liefert Stammholz mehr Essigsäure als Astholz, gesundes Holz mehr Essigsäure als krankes und als Rinde.

Um die Hauptbestandtheile des wässerigen Antheiles der Destillationsproducte des Holzes, den Methylalkohol (Holzgeist) und die Essigsäure (Holzessig) möglichst von einander zu scheiden, unterwirft man das geklärte wässerige Destillat einer fractionirten Destillation. Die hierbei zuerst übergehenden, den Methylalkohol enthaltenden Antheile (etwa $^1/_{10}$ der Gesammtmenge) dienen zur Darstellung dieser Verbindung, wogegen die weniger flüchtigen Antheile (etwa $^9/_{10}$ der Gesammtmenge) entweder unmittelbar, oder nach dem Abdestilliren von der Hauptmenge des darin gelösten Theers als roher Holzessig in den Handel kommen.

Der wichtigste, seine technische Verwendung besonders bedingende Bestandtheil des rohen Holzessigs ist die Essigsäure, welche in dem aus Laubhölzern gewonnenen Holzessig in einer Menge von 10 bis 13 Proc., in dem aus Nadelhölzern gewonnenen nur von 5 bis 7 Proc. enthalten ist. Ausser der Essigsäure: $C^2H^4O^2$, verdankt der Holzessig seine saure Reaction auch noch dem Gehalte kleiner Mengen von Propionsäure: $C^3H^6O^2$, Buttersäure: $C^4H^8O^2$, Valeriansäure: $C^5H^{10}O^2$, und Capronsäure: $C^6H^{12}O^2$. Auch von den übrigen zahlreichen Producten, welche bei der trockenen Destillation des Holzes gebildet werden, sind in dem rohen Holzessig stets grössere oder geringere Mengen vorhanden. So enthält derselbe z. B. kleine Quantitäten von Methylalkohol: $CH^3.OH$, Aceton: C^3H^6O, Valerolacton: $C^5H^8O^2$, Adipinsäureketon: C^5H^8O, (Dumasin) vom Siedep. 130° C., Methylpentamethylenketon: C^6H^8O, vom Siedep. 157° C., Essigsäuremethyläther: $C^2H^3(CH^3)O^2$, Furfurol: $C^5H^4O^2$, Pyroschleimsäure: $C^5H^4O^3$, Pyridin: C^5H^5N, ferner beträchtliche Mengen des Holztheeres und seiner Bestandtheile (besonders phenolartiger Körper, Kreosot und Brandharze, siehe unter Holztheer). Der Gehalt an letzteren Bestandtheilen bedingt einestheils die braune Farbe und den empyreumatischen Geruch, anderentheils aber auch die antiseptischen Eigenschaften des rohen Holzessigs.

Eigenschaften. Der rohe Holzessig ist eine braune, nach Empyreuma und nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, welche bei der Aufbewahrung, und noch mehr bei dem Verdampfen, beträchtliche Mengen harzartiger Substanzen ausscheidet. Der Verdampfungsrückstand des rohen Holzessigs pflegt 6 bis 10 Proc. zu betragen. Die *Pharm. germ. Ed. III.* fordert in dem rohen Holzessig einen Gehalt von 6 Proc. Essigsäure: $C^2H^4O^2$ (über deren Bestimmung mit Hülfe von Lackmuspapier siehe S. 340).

Anwendung. Der Holzessig bildet das Hauptausgangsmaterial zur Darstellung des essigsauren Natriums und anderer technisch verwendeter essigsaurer Salze (essigsauren Calciums, essigsauren Eisens, essigsauren Aluminiums etc.). Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften

dient der rohe Holzessig auch zum Conserviren des Fleisches, des Holzes, der Taue etc.

Rectificirter Holzessig.

Syn.: *Acetum pyrolignosum rectificatum*, rectificirte Holzessigsäure.

Der rectificirte Holzessig unterscheidet sich von dem rohen Holzessig nur durch einen geringeren Gehalt an harzartigen Bestandtheilen. Derselbe wird erhalten, indem man den rohen Holzessig aus einer Glasretorte der Destillation unterwirft und hierbei von 10 Thln. desselben 8 Thle. abdestillirt.

Im frisch destillirten Zustande ist der rectificirte Holzessig eine farblose oder blass-gelbliche Flüssigkeit von brenzlich-saurem Geruche und Geschmacke. Bei der Aufbewahrung nimmt derselbe allmälig eine dunklere Färbung an.

Eisenchlorid färbt den rectificirten Holzessig in Folge seines Gehaltes an Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, und verwandten Körpern grün.

Der rectificirte Holzessig findet nur eine beschränkte arzneiliche Anwendung als Antisepticum.

Prüfung. Der rectificirte Holzessig enthalte mindestens 5 Proc. Essigsäure. Die Bestimmung dieses Gehaltes, sowie die sonstige Prüfung ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die des Essigs (siehe S. 340). Der echte, durch Rectification gereinigte Holzessig wird im directen Sonnenlichte rasch dunkel gefärbt und enthält so viel brenzliche Substanzen, dass 10 ccm desselben 100 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) sofort entfärben. Wird ferner 1 ccm rectificirter Holzessig mit 9 ccm Wasser und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, so muss dieses Gemisch 20 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) innerhalb von fünf Minuten vollständig entfärben.

Holztheer.

Syn.: *Pix liquida, Resina empyreumatica liquida.*

Mit dem Namen Holztheer bezeichnet man eine dicke, ölige, schwarzbraune Flüssigkeit, welche sich bei dem längeren Stehen der flüssigen Destillationsproducte des Holzes als untere Schicht abscheidet (vergl. oben). Die Zusammensetzung des Holztheeres ist eine verschiedene, je nach der Natur der destillirten Hölzer und je nach der Art und Weise, in welcher die Destillation zur Ausführung gelangte. So ist z. B. der Theer, welcher aus Nadelhölzern gewonnen wird, ungleich reicher an harzartigen Bestandtheilen, als dies bei dem aus Laubhölzern erzeugten Theer der Fall ist. Dagegen enthält letzterer wieder bei weitem grössere Mengen von Kreosot, als der Theer aus Nadelhölzern.

Die Bestandtheile des Holztheeres sind sehr zahlreicher Natur. Ausser kleinen Mengen der in dem rohen Holzgeist (siehe S. 178) und in dem rohen Holzessig (siehe oben) enthaltenen Stoffe, finden sich in dem Holztheer in kleinerer oder grösserer Quantität: Benzol: C^6H^6, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Xylol: $C^6H^4(CH^3)^2$, Styrol: C^8H^8, Naphtalin: $C^{10}H^8$,

Reten: $C^{18}H^{18}$, Paraffin (s. S. 99 u. f.), Phenol: $C^6H^5.OH$, Kresol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Phlorol: $C^8H^{10}O$, Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, Kreosot (siehe dort), Aether der Pyrogallussäure und deren Zersetzungsproducte, wie z. B. Coerulignon oder Cedriret: $C^{16}H^{16}O$, Pittakal, Eupitton etc.

Als besonders vorwiegende Bestandtheile des Holztheeres sind die harzartigen und phenolartigen Stoffe zu bezeichnen. Der Nadelholztheer enthält besonders zweiatomige Phenole und deren Abkömmlinge (Guajacol und seine Homologen), der Buchenholztheer und der Espenholztheer (von *Populus tremula*) zwei- und dreiatomige Phenole (Guajacol- und Pyrogalloldderivate), der Birkenholztheer ein- und zweiatomige Phenole (Benzophenol- und Guajacolabkömmlinge).

Eigenschaften. Der Holztheer bildet eine dicke, ölige, schwarzbraune, in dünner Schicht durchscheinende, von mikroskopischen Krystallen (vielleicht Brenzcatechin, zum Theil vielleicht auch Harzsäuren) durchsetzte Flüssigkeit von saurer Reaction (Essigsäure). Derselbe ist schwerer als Wasser und besitzt einen unangenehmen, brenzlichen Geruch und bitteren, brennenden Geschmack. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich an der Luft, wird der Holztheer allmälig consistenter.

Die *Pharmac. germ. Ed. III.* lässt als *Pix liquida* besonders Nadelholztheer, den Theer von *Pinus silvestris* und von *Larix sibirica* verwenden.

Uebergiesst man den Nadelholztheer (1 Thl.) mit heissem Wasser (10 Thle.) und lässt ihn damit unter zeitweiligem Umrühren zwei Tage lang stehen, oder mischt man 1 Thl. Theer mit 3 Thln. Bimssteinpulver und schüttelt dieses Gemisch 5 Minuten lang mit 10 Thln. Wasser, so resultirt eine gelbliche, sauer reagirende, wässerige Flüssigkeit von dem Geruche und dem Geschmacke des Theers, welche als Theerwasser, *Aqua picis, Aqua picea*, arzneiliche Verwendung findet. Auf Zusatz einer sehr geringen Menge einer stark verdünnten Eisenchloridlösung zeigt dieses Theerwasser vorübergehend eine grüne, auf Zusatz eines gleichen Volums Kalkwassers eine intensiv weingelbe Färbung. Von 20 Thln. Olivenöl wird der Nadelholztheer bis auf einen geringen Rückstand gelöst; Buchenholztheer ist weniger löslich.

Der Nadelholztheer selbst findet nur in beschränktem Maasse eine arzneiliche Anwendung. Der aus Buchenholz gewonnene Theer dient zur Darstellung des Kreosots, welches darin in besonders reichlicher Menge enthalten ist (siehe dort), der aus Nadelhölzern producirte besonders zur Herstellung von Theeröl und von Schiffspech, sowie als Imprägnirungsmittel, Schmiermittel etc.

Unterwirft man den Nadelholztheer der Destillation, so gehen beträchtliche Mengen öliger Producte über, welche als Theeröl, Pechöl, *Oleum picis, Oleum pini rubrum, Oleum cedriae*, bezeichnet werden, während als Rückstand eine schwarze, nach dem Erkalten feste, harzige, an den Kanten etwas

durchscheinende Masse verbleibt, die als Schiffspech, Schwarzpech, Schusterpech, *Pix navalis, Pix nigra, Pix solida, Resina empyreumatica solida,* Verwendung findet.

In der Kälte ist dieses Pech spröde, beim Kneten in der Hand erweicht es jedoch zu einer zähen, klebrigen Masse. Dasselbe besitzt einen theerartigen Geruch; es schmilzt unter dem Siedepunkte des Wassers, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol.

Wird die Destillation des Nadelholztheers fractionirt ausgeführt, so geht zunächst ein gelbes, auf Wasser schwimmendes Oel — leichtes Theeröl — über, bei weiterer Destillation resultirt dann ein dickflüssiges, röthliches Oel, welches schwerer als Wasser ist — schweres Theeröl —. Das leichte Theeröl besteht im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol etc.), das schwere Theeröl aus Kreosot und anderen, nicht näher bekannten Bestandtheilen.

Pixol wird ein durch Seifezusatz in Wasser löslich gemachter Nadelholztheer bezeichnet. 3 Thle. Theer werden mit 1 Thl. Kaliseife mässig erwärmt und dieser Mischung allmälig noch 3 Thle. Kalilauge von 10 Proc. in kleinen Portionen zugesetzt. Klare, dunkelbraune, in Wasser in jedem Mengenverhältnisse lösliche Flüssigkeit.

Ausser dem Theer, welcher aus den gewöhnlichen Nadelhölzern oder aus Laubhölzern durch trockene Destillation gewonnen wird, findet noch der Wachholderholztheer und der Birkenholztheer arzneiliche Verwendung.

Der Wachholderholztheer, *Oleum juniperi empyreumaticum, Oleum cadinum, Oleum cadi,* Kadiöl, Kadinöl, wird durch trockene Destillation des Holzes von *Juniperus oxycedrus* und anderer Juniperusarten besonders in Ungarn und Südfrankreich gewonnen. Derselbe bildet eine dunkelbraune, dickflüssige, ölige Masse von eigenthümlichem, theerartigem Geruche und aromatisch-bitterem, brennendem Geschmacke, welche meist in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Aus dem *Oleum Cadinum* lässt sich durch gespannte Wasserdämpfe ein bei 274 bis 275° C. siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, in reichlicher Menge isoliren.

Der Birkenholztheer, *Oleum betulae empyreumaticum*, *Oleum rusci*, Birkentheer, wird in Russland und Polen durch trockene Destillation von Wurzel, Holz und Rinde der Birke bereitet. Derselbe bildet eine dickflüssige, braunschwarze Masse von eigenthümlichem, juchtenartigem Geruche. Die Bestandtheile des Birkenholztheeres sind die gleichen, oder wenigstens sehr ähnliche, wie die des Buchenholz- und Nadelholztheeres, jedoch sind im Birkenholztheer etwas beträchtlichere Mengen von einatomigen Phenolen, wie Benzophenol: $C^6H^5.OH$, Kresol: $C^6H^4(CH^3).OH$, Xylenol: $C^6H^3(CH^3)^2.OH$, enthalten.

Essigsaure Salze oder Acetate.

Die neutralen Salze der einbasischen Essigsäure, die neutralen Acetate, leiten sich von derselben ab durch Ersatz des Wasserstoffatoms der Carboxylgruppe: $CO.OH$, durch Metall. Je nachdem letzteres als ein ein-, zwei- oder dreiwerthiges fungirt, sind zur Bildung der entsprechenden neutralen essigsauren Salze ein, zwei oder drei Molecüle Essigsäure erforderlich, z. B.:

$\overset{I}{CH^3-CO.OK}$ — Kaliumacetat

$\left.\begin{matrix}CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\end{matrix}\right\}\overset{II}{Zn}$ — Zinkacetat

$\left.\begin{matrix}CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Fe^2}$ — Eisenoxydacetat.

Ausser den neutralen Salzen der Essigsäure existiren von den Alkalimetallen einige saure Salze, welche in ihrer Zusammensetzung meist der Formel $CH^3-CO.O\overset{I}{M} + CH^3-CO.OH$ ($\overset{I}{M} = K, Na, NH^4$) entsprechen. Einige mehrwerthige Metalle, besonders Blei, Kupfer, Zink, Eisen, Aluminium, liefern ausser neutralen essigsauren Salzen auch noch zahlreiche basische Verbindungen.

Die neutralen essigsauren Salze entstehen leicht durch Sättigung der Essigsäure mit den Oxyden, Hydroxyden oder kohlensauren Salzen der betreffenden Metalle, einige sogar bei der directen Einwirkung von Essigsäure auf die Metalle selbst. Dieselben sind ohne Ausnahme in Wasser löslich, die meisten sogar auch in Alkohol. Die grösste Löslichkeit in Wasser und in Alkohol besitzen von den essigsauren Salzen die Alkalisalze, welche zum Theil schon an feuchter Luft zerfliessen.

Bei dem Erhitzen verhalten sich die essigsauren Salze verschieden, je nach der Natur des darin enthaltenen Metalles. Während z. B. die Acetate der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle beim Erhitzen im Wesentlichen in kohlensaure Salze und in Aceton (siehe S. 310) zerfallen, gehen die Salze der Schwermetalle, und zwar schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, zunächst unter Abgabe von Essigsäure, in schwer lösliche oder unlösliche basische Verbindungen über, die sich ihrerseits dann bei höherer Temperatur in Metalloxyd, Kohlensäureanhydrid und Aceton zersetzen.

Einige essigsaure Salze, besonders die des Eisens und Aluminiums, erleiden schon beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung eine theilweise Zersetzung, indem sich Essigsäure abspaltet und unlösliche basische Verbindungen gebildet werden.

Durch Erhitzen mit überschüssigen Aetzalkalien oder ätzenden alkalischen Erden liefern die essigsauren Salze neben kohlensaurem Salz Methan (s. S. 85), bei der Elektrolyse Wasserstoff, Kohlensäureanhydrid und Aethan (siehe S. 83).

Kaliumacetat: $C^3H^3KO^2$ oder $CH^3-CO.OK$.

Moleculargewicht: 98.

(In 100 Thln., C: 24,49; H: 3,06; K: 39,80; O: 32,65.)

Syn.: *Kalium aceticum*, *Kali aceticum*, *Terra foliata tartari*, essigsaures Kalium.

Geschichtliches. Eine Lösung des Kaliumacetats scheint schon im Alterthume arzneiliche Verwendung gefunden zu haben. Im trocke-

nen Zustande bereitete dasselbe erst im 13. Jahrhundert Raimundus Lullus. Die alte Bezeichnung *Terra foliata tartari* rührt aus dem Anfange des 17. Jahrhunderts her, wo das Kaliumacetat unter diesem Namen von Philipp Müller, einem Arzte in Freiburg i. Br., angewendet wurde.

Vorkommen. Das Kaliumacetat findet sich in vielen Pflanzensäften und den daraus bereiteten Extracten. Auch in einigen thierischen Secreten kommt dasselbe fertig gebildet vor.

Darstellung. 400 Thle. 30 procentiger Essigsäure (*Acetum conc.*) werden durch allmäliges Eintragen von etwa 138 Thln. reinen Kaliumcarbonats: K^2CO^3, oder von etwa 200 Thln. reinen Kaliumbicarbonats: $KHCO^3$, anfangs in der Kälte, schliesslich unter Erwärmen im Wasserbade, neutralisirt:

$$\underset{(120 = 400 \text{ v. } 30 \text{ Proc.})}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(138)}{K^2CO^3} = \underset{(196)}{2\,C^2H^3KO^2} + CO^2 + H^2O$$

$$\underset{(120 = 400 \text{ v. } 30 \text{ Proc.})}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(200)}{2\,KHCO^3} = \underset{(196)}{2\,C^2H^3KO^2} + CO^2 + 2\,H^2O$$

Die auf diese Weise erhaltene neutrale Lösung von Kaliumacetat werde nach der Filtration zunächst auf freiem Feuer oder im Wasserbade auf ein kleines Volum eingedampft und schliesslich im Sandbade, unter fortwährendem Umrühren, zur Trockne gebracht. Da während des Verdampfens der Lösung des Kaliumacetats stets kleine Mengen von Essigsäure entweichen, so füge man zuletzt der sehr concentrirten Lösung zur Neutralisation noch einige Tropfen verdünnter Essigsäure zu. Das schliesslich resultirende staubtrockene Pulver ist sogleich in vollkommen trockene, zuvor erwärmte Gefässe zu bringen und hierin wohl verschlossen aufzubewahren.

400 Thle. 30 procentiger Essigsäure werden nach obigen Gleichungen 196 Thle. trockenes Kaliumacetat liefern.

Eigenschaften. Das in vorstehend beschriebener Weise bereitete Kaliumacetat bildet ein rein weisses, krystallinisches Pulver oder lockere schuppige Massen, welche an feuchter Luft schnell zerfliessen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in 0,4 Thln. Wasser zu einer auf Lackmus, weniger auf Phenolphtaleïn schwach alkalisch reagirenden, erwärmend-salzig schmeckenden Flüssigkeit. Wasser von 100° löst die achtfache Menge an Kaliumacetat zu einem bei 169° C. siedenden Liquidum. Auch in absolutem Alkohol ist das Kaliumacetat leicht löslich, indem bei gewöhnlicher Temperatur davon 3 Thle., bei Siedehitze 2 Thle. 1 Thl. des Salzes lösen. Beim Erkalten letzterer Lösung findet eine Ausscheidung des Kaliumacetats in tafelförmigen Krystallen statt.

Wegen der leichten Löslichkeit in Wasser ist das Kaliumacetat nur schwierig aus wässeriger Lösung zur Krystallisation zu bringen; aus sehr concentrirten Lösungen scheiden sich allmälig durchsichtige, säulenförmige Krystalle aus.

Erhitzt man das Kaliumacetat, so schmilzt es bei 292° C. ohne Zersetzung und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse. Bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt.

Durch Auflösen des Kaliumacetats in reiner erwärmter Essigsäure und Eindampfen der Lösung geht dasselbe in saures Kaliumacetat:

[CH^3—CO.OK + CH^3—CO.OH], über, welches in wasserfreien, biegsamen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Letzteres Salz ist weniger hygroskopisch als die neutrale Verbindung, und besitzt eine geringere Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, als diese. Das saure Kaliumacetat schmilzt bei 142° C. und zerfällt bei 200° C. in Essigsäure und neutrales Kaliumacetat (vergl. S. 330). Löst man 5 Thle. wasserfreien Kaliumacetats in 8 Thln. heissen Eisessigs, so entstehen zerfliessliche Krystallblättchen eines zweifachsauren Kaliumacetats: [CH^3—CO.OK + 2CH^3—CO.OH], welche bei 112° C. schmelzen und gegen 170° C. Essigsäure abgeben.

Beim Zusammenreiben mit Jod färbt sich das Kaliumacetat tief blau, auf Zusatz von Wasser braun.

Prüfung. Das Kaliumacetat bilde ein blendend weisses, vollkommen trockenes, durchaus nicht sauer riechendes, mehr oder minder krystallinisches Pulver. Es löse sich in gleich viel Wasser und in 4 Thln. Alkohol vollständig klar auf zu einer farblosen, gegen Lackmuspapier nur schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit.

Die wässerige Lösung (1 : 20) werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium: Metalle —, noch durch neutrale Chlorbaryumlösung: Kaliumcarbonat —, noch durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung: Schwefelsaures Salz —, verändert; Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung verursache nur eine schwache Opalisirung: Chlormetall.

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung (1 : 20) werde durch frisch bereitete Ferrocyankaliumlösung nicht blau gefärbt: Eisen. In concentrirter reiner Schwefelsäure rufe das trockene Kaliumacetat keine Braunfärbung hervor: fremde organische Beimengungen.

Liquor kalii acetici.

Syn.: *Kalium aceticum solutum, Kali aceticum solutum, Liquor terrae foliatae tartari.*

Darstellung. Die nach vorstehenden Angaben durch Neutralisation von 400 Thln. 30 procentiger Essigsäure bereitete Lösung von Kaliumacetat werde zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure aufgekocht, hierauf genau neutralisirt und alsdann auf 568 Thle. verdünnt. Nach dem Erkalten filtrire man die so dargestellte Lösung und bewahre sie in wohl verschlossenen, möglichst angefüllten Gefässen auf.

Der *Liquor kalii acetici* ist eine klare, farblose, neutrale oder doch nur sehr schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,176 bis 1,180, entsprechend einem Gehalte von 33,3 bis 34,5 Proc. $C^2H^3KO^2$.

Die Lösung des Kaliumacetats ist nicht von allzu grosser Haltbarkeit, da faulende schleimige Substanzen etc. das gelöste Salz bald in Kaliumcarbonat überführen.

Die Prüfung des *Liquor kalii acetici* ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die des trockenen Kaliumacetats.

Specifisches Gewicht der Kaliumacetatlösung bei 17,5° C. nach Gerlach:

Proc. $C^2H^3KO^2$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Specif. Gew.:	1,0245	1,0490	1,0740	1,1005	1,1270	1,1545	1,1820	1,2105	1,2390	1,2685

Natriumacetat: $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$ oder $CH^3—CO.ONa + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 136.

(In 100 Thln., C: 17,65; H: 2,21; Na: 16,91; O: 23,53; H^2O: 39,70) oder ($C^2H^3NaO^2$: 60,30; H^2O: 39,70).

Syn.: *Natrium aceticum*, *Natrum aceticum*, *Terra foliata tartari crystallisata*, essigsaures Natrium, Rothsalz.

Geschichtliches. Das Natriumacetat ist zuerst von Duhamel im Jahre 1736 dargestellt worden. Im schön krystallisirten Zustande erhielt es zuerst J. F. Meyer im Jahre 1767, welcher es daher, zum Unterschiede von dem schwierig krystallisirenden Kaliumsalze, als *Terra foliata tartari crystallisabilis* bezeichnete.

Darstellung. Das Natriumacetat des Handels wird ausschliesslich aus dem Holzessig gewonnen. Zu diesem Behufe sättigt man den Holzessig in der Wärme mit roher Soda, schöpft den dabei sich ausscheidenden Theer ab, verdampft die Lösung zur Trockne, entwässert das zurückbleibende Salz durch Erhitzen auf 130 bis 150° C. und schmilzt es schliesslich längere Zeit unter Umrühren, um hierdurch die noch beigemengten theerartigen Producte zu zerstören. Bei letzterer Operation ist es erforderlich, die Temperatur nicht wesentlich über 300° C. zu steigern, da anderenfalls leicht auch eine theilweise Zersetzung des Natriumacetats eintritt. Das auf diese Weise gewonnene, geschmolzene Natriumacetat wird nach dem Erkalten schliesslich durch Umkrystallisation gereinigt.

Bisweilen gelangt die Darstellung des Natriumacetats auch in der Weise zur Ausführung, dass man den Holzessig zunächst durch Neutralisation mit Kalkmilch in Calciumacetat überführt, letzteres, nach dem Verdampfen seiner Lösung, bei Luftzutritt auf 250° C. erhitzt, um die beigemengten theerartigen Stoffe zu zerstören, und dasselbe schliesslich durch Soda oder durch Natriumsulfat in Natriumacetat verwandelt.

Im Kleinen kann das Natriumacetat, entsprechend dem Kaliumacetat (siehe S. 348), durch Neutralisation von 400 Thln. 30 procentiger Essigsäure mit etwa 286 Thln. reinen krystallisirten Natriumcarbonats bereitet werden:

$$\underset{(120\,=\,400\text{ v. }30\text{ Proc.})}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(286)}{(Na^2CO^3 + 10\,H^2O)} = \underset{(272)}{2\,(C^2H^3NaO^2 + 3\,H^2O)} + CO^2 + 5\,H^2O$$

Die so erhaltene neutrale, filtrirte Lösung ist hierauf zur Krystallisation bei Seite zu stellen.

Eigenschaften. Das Natriumacetat krystallisirt aus wässeriger Lösung mit 3 Mol. Krystallwasser in monoklinen, abgestumpften Prismen vom specif. Gewichte 1,40. An trockener, warmer Luft verwittert das Natriumacetat. Erhitzt man dasselbe, so schmilzt es bei 75° C. in seinem Krystallwasser und verwandelt sich bei 120° C., unter vollständigem Verluste seines Krystallwassers, in ein weisses Pulver, welches gegen 300° C. ohne Zersetzung schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ueber 315° C. erhitzt, erleidet das Natriumacetat Zersetzung, unter Bildung von Natriumcarbonat, Aceton, Methan etc.

Bei 15°C. löst sich das Natriumacetat unter Temperaturerniedrigung in 1,0 Thln. Wasser zu einer farblosen, gegen Lackmus, weniger gegen Phenolphtaleïn schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit von salzig-bitterlichem Geschmacke. Die bei Siedehitze gesättigte wässerige Lösung enthält auf 1 Thl. Salz 0,5 Thle. Wasser, dieselbe siedet bei 124,4°C. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst sich das essigsaure Natrium bei gewöhnlicher Temperatur etwa im Verhältnisse von 1 : 25, in siedendem Alkohol etwa von 1 : 1.

Löst man 100 Thle. krystallisirten Natriumacetats unter Erwärmen in 52,9 Thln. Wasser und lässt die klare Lösung vor Staub geschützt ruhig erkalten, so findet keine Ausscheidung von Krystallen statt, indem eine sogenannte übersättigte Lösung entstanden ist, welche ein Salz von der Formel $C^2H^3NaO^2 + 7H^2O$ enthält. Bringt man in eine derartig bereitete übersättigte Lösung einen kleinen Krystall von gewöhnlichem Natriumacetat, so erstarrt die ganze Flüssigkeit unter lebhafter Wärmeentwickelung zu einer festen Krystallmasse: $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$.

Durch Lösen in concentrirter Essigsäure und rasches Eindampfen der Lösung geht das Natriumacetat in saures Natriumacetat, ($CH^3—CO.ONa + CH^3—CO.OH + H^2O$), über, welches in zerfliesslichen Würfeln krystallisirt. Ein zweifach-saures Natriumacetat: [$CH^3—CO.ONa + 2CH^3—CO.OH$], entsteht in seideglänzenden, bei 127°C. schmelzenden, gegen 150° sich zersetzenden Nadeln, beim Abkühlen einer Lösung von 1 Thl. wasserfreien Natriumacetats in 6 Thln. siedenden Eisessigs.

Prüfung. Das Natriumacetat bilde vollständig farb- und geruchlose Krystalle, welche sich in 3 Thln. kalten Wassers zu einer farblosen, sehr schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit klar lösen.

Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 20) werde auf Metalle, Schwefelsäure und Chlormetall ebenso geprüft, wie das Kaliumacetat (s. S. 349). Kaliumoxalat trübe die wässerige Lösung, auch bei längerem Stehen, nicht: Calciumverbindungen —.

Beim Erwärmen des Natriumacetats mit reiner concentrirter Schwefelsäure mache sich keine Braunfärbung bemerkbar: empyreumatische Stoffe.

Anwendung. Das Natriumacetat dient, ausser zu arzneilichen Zwecken, als Ausgangsmaterial zur Darstellung der reinen und der 30procentigen Essigsäure, des Essigäthers und verschiedener anderer Essigsäureverbindungen. In der Technik dient das Natriumacetat unter dem Namen Rothsalz zur Herstellung der sogenannten Rothbeize, sowie zur Farbenbereitung, z. B. Schweinfurtergrün, etc.

Specifisches Gewicht der Natriumacetatlösung bei 17,5° C. nach Gerlach:

Proc. $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$:	5	10	15	20	25	30
Specifisches Gewicht: . . .	1,015	1,031	1,047	1,063	1,0795	1,096

Ammoniumacetat: $C^2H^3(NH^4)O^2$ oder $CH^3—CO.ONH^4$.

Moleculargewicht: 77.

(In 100 Thln., C: 31,17; H: 3,89; NH^4: 23,38; O: 41,56.)

Syn.: *Ammonium aceticum*, essigsaures Ammonium.

Geschichtliches. Die wässerige Lösung des Ammoniumacetats wurde bereits im Anfange des 17. Jahrhunderts durch R. Minderer unter dem Namen *Spiritus ophtalmicus Mindereri* arzneilich angewendet. Die Bestandtheile dieses Präparates lehrte jedoch erst Tachenius im Jahre 1666 kennen.

Das Ammoniumacetat lässt sich im reinen Zustande nicht durch Eindampfen seiner wässerigen Auflösung bereiten, da es hierbei Ammoniak verliert und in saure Salze von verschiedener Zusammensetzung (siehe unten) übergeht. Dasselbe wird dagegen als eine zerfliessliche, aus Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten durch Einleiten von Ammoniak in reine Essigsäure oder durch Neutralisation der letzteren mit gepulvertem Ammoniumcarbonat.

Das Ammoniumacetat schmilzt unter Abgabe von Ammoniak bei 89° C. und geht bei etwas höherer Temperatur in saures Ammoniumacetat: [$CH^3—CO.ONH^4 + CH^3—CO.OH$], über. Wird das Ammoniumacetat rasch über 160° C. erhitzt, so verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser in Acetamid: $CH^3—CO.NH^2$, einen in farblosen Nadeln krystallisirenden, bei 78 bis 79° C. schmelzenden, bei 222° C. destillirenden, nach Mäuseexcrementen riechenden Körper. Durch wasserentziehende Agentien geht das Ammoniumacetat in Acetonitril: $CH^3—CN$ (siehe dort), über.

Das saure Ammoniumacetat: [$CH^3—CO.ONH^4 + CH^3—CO.OH$], entsteht beim Erhitzen des neutralen Salzes, sowie durch Destillation eines innigen Gemenges gleicher Molecüle trockenen Kaliumacetats und Chlorammoniums. Hierbei geht es zunächst als Oel über, welches jedoch bald zu einer zerfliesslichen, strahligen Krystallmasse erstarrt, die bei 76° C. schmilzt und bei 120° C. sublimirt.

Aus einer Lösung des neutralen Ammoniumacetats in erwärmter reiner Essigsäure krystallisirt ein anderthalb-saures Ammoniumacetat: [$2CH^3—CO.ONH^4 + 3CH^3—CO.OH + H^2O$], in nadelförmigen Krystallen. Letzteres Salz scheint, neben saurem Ammoniumacetat, auch beim Verdampfen einer wässerigen Lösung des neutralen Ammoniumacetats gebildet zu werden. Das Ammoniumacetat findet wegen seiner geringen Beständigkeit im festen Zustande keine arzneiliche Anwendung; eine 15 Proc. enthaltende wässerige Lösung desselben ist als *Liquor Ammonii acetici* gebräuchlich.

Specifisches Gewicht der Ammoniumacetatlösung bei 16° C. nach Hager:

Proc. $C^2H^3(NH^4)O^2$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Specif. Gewicht:	1,012	1,022	1,032	1,042	1,052	1,062	1,0695	1,077	1,0845	1,092

Liquor ammonii acetici.

Syn.: *Spiritus Mindereri*, essigsaure Ammoniumflüssigkeit.

Darstellung. Zu 170 Thln. Salmiakgeist (von 10 Proc. NH^3-Gehalt), welcher sich in einem Kolben oder einer Flasche befindet, füge man unter Umschwenken so viel 30 procentige Essigsäure (*Acetum concentratum*) zu, als zur Neutralisation erforderlich ist (etwa 200 Thle.):

$$\underset{(60 = 200 \text{ v. } 30 \text{ Proc.})}{C^2H^4O^2} + \underset{(17 = 170 \text{ v. } 10 \text{ Proc.})}{NH^3} = \underset{(77)}{C^2H^3(NH^4)O^2}$$

Hierauf koche man die Lösung einige Minuten lang zur Zerstörung von Pilzkeimen, lasse alsdann erkalten, neutralisire mit Ammoniak und verdünne die neutrale Flüssigkeit auf 510 Thle., bezüglich bis zum specif. Gewichte 1,032 bis 1,034 bei 15°.

Der *Liquor ammonii acetici* ist eine klare, farblose, im frisch bereiteten Zustande neutrale Flüssigkeit, welche bei längerer Aufbewahrung schwach saure Reaction annimmt. 100 Thle. desselben enthalten etwa 15 Thle. reinen Ammoniumacetats: $C^2H^3(NH^4)O^2$.

Prüfung. Die Reinheit des *Liquor. ammonii acetici* ergiebt sich, ausser durch obige Kennzeichen, zunächst durch die vollständige Flüchtigkeit und durch das Fehlen eines empyreumatischen Geruches.

Auf Metalle, Schwefelsäure und Chlor werde der Liquor, nach vorheriger Verdünnung mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser, wie das Kaliumacetat (siehe S. 349), geprüft.

Lithiumacetat: $C^2H^3LiO^2 + H^2O$ oder $CH^3—CO.OLi + H^2O$, krystallisirt nur schwierig aus seiner wässerigen Lösung. Es bildet rhombische Prismen, welche an feuchter Luft rasch zerfliessen, sich in weniger als $^1/_3$ Thl. Wasser lösen und in reichlicher Menge auch von Alkohol aufgenommen werden.

Wismuthacetat: $C^2H^3(BiO)O^2$, durch Lösen von Wismuthhydroxyd in Essigsäure dargestellt, scheidet sich aus der genügend concentrirten Lösung in atlasglänzenden Blättchen aus.

Calciumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Ca + H^2O$ oder $\left.\begin{matrix}CH^3—CO.O\\CH^3—CO.O\end{matrix}\right\}Ca + H^2O$.

Syn.: *Calcium aceticum*, holzessigsaurer Kalk.

Calciumacetat wird als technisch billigstes und wichtigstes aller Acetate im Grossen durch Neutralisation des Holzessigs mit Aetzkalk und Eindampfen der geklärten Lösung gewonnen. In dieser Gestalt dient dasselbe unter dem Namen „Weisskalk oder Holzkalk" zur Darstellung der concentrirteren technischen Essigsäure (*Acid. acetic. technicum* siehe S. 336), des Natriumacetats und anderer essigsaurer Salze, sowie in der Färberei.

Im reinen Zustande erhält man das Calciumacetat durch Neutralisation von 30 procentiger Essigsäure (4 Thle.) mit Calciumcarbonat (etwa 1 Thl.), unter Anwendung von Wärme. Aus der filtrirten, eingedampften Lösung scheiden sich beim Erkalten glänzende, nadelförmige, an der Luft verwitternde Krystalle aus, welche leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Bei 100° C. verliert das Calciumacetat sein Krystallwasser nur theilweise.

Der Werth des Holzkalks bemisst sich nach der Menge der darin enthaltenen Essigsäure. Zur Bestimmung der letzteren destillire man 2 bis 3 g einer Durchnittsprobe mit der fünf- bis sechsfachen Menge Phosphorsäure (so viel, dass vollkommene Lösung eintritt) im Wasserdampfstrome (siehe S. 219)

so lange, als noch eine saure Reaction des Destillats zu bemerken ist. In letzterem bestimme man alsdann den Essigsäuregehalt durch Titration mit $^{1}/_{10}$-Normal-Kalilauge.

Specifisches Gewicht der Calciumacetatlösung bei 17,5° C. nach **Franz**:

Proc. $(C^2H^3O^2)^2Ca$:	5	10	15	20	25	30
Specif. Gewicht:	1,033	1,0492	1,0666	1,0874	1,1130	1,1426

Baryumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Ba$ oder $(CH^3-CO.O)^2Ba$ (*Baryum aceticum*), wird gewonnen durch Neutralisation (in der Wärme) von 30 procentiger Essigsäure (2 Thln.) mit Baryumcarbonat (etwa 1 Thl.) oder mit Baryumhydroxyd (etwa $1^1/_2$ Thln.), und Eindampfen der filtrirten Lösung.

Aus concentrirter Lösung scheidet sich das Baryumacetat mit einem Molecül Wasser: $(C^2H^3O^2)^2Ba + H^2O$, in vierseitigen Prismen ab, wogegen sich dasselbe bei 0° aus kalt gesättigter Lösung mit 3 Mol. Wasser: $(C^2H^3O^2)^2Ba + 3H^2O$, in monoklinen Prismen ausscheidet. Das Baryumacetat ist in Wasser leicht löslich (bei 15° C. etwas mehr als 1 : 1), schwieriger in Alkohol (etwa 1 : 100).

Mit Baryumnitrat bildet das Baryumacetat ein in rhombischen Prismen krystallisirendes Doppelsalz: $\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\NO^3\end{matrix}\right\}Ba + 4H^2O$.

Strontiumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Sr$ oder $(CH^3-CO.O)^2Sr$, krystallisirt in Nadeln mit verschiedenem Wassergehalt.

Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$ oder $\left.\begin{matrix}CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\end{matrix}\right\}Pb + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 378,5.

(In 100 Thln., C: 12,70; H: 1,58; O: 16,90; Pb: 54,55; H^2O: 14,27)
oder $[(C^2H^3O^2)^2Pb$: 85,73; H^2O: 14,27].

Syn.: *Plumbum aceticum*, *Saccharum Saturni*, neutrales essigsaures Blei, essigsaures Bleioxyd, Bleizucker.

Geschichtliches. Das Bleiacetat wurde bereits im 15. Jahrhundert von **Basilius Valentinus** durch Auflösen von Bleioxyd in Essig im krystallisirten Zustande bereitet.

Darstellung. Die Gewinnung des Bleiacetats geschieht fabrikmässig, indem man ein fein gemahlenes Bleioxyd unter gelinder Erwärmung in verdünnter, destillirter Essigsäure, am geeignetsten von etwa 50 Proc., auflöst und die geklärte, noch heisse Flüssigkeit zum Krystallisiren in irdene oder hölzerne Gefässe ablässt.

Nach dem älteren Verfahren geschah die Darstellung des Bleiacetats durch Auflösen dünner Bleiplatten in Essig, bei Zutritt der Luft.

Die Reinigung der Krystalle des käuflichen Bleiacetats geschieht durch Lösen derselben in einer gleichen Gewichtsmenge heissen Wassers, dem eine kleine Menge verdünnter Essigsäure zugesetzt ist, und Erkaltenlassen der filtrirten Lösung. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle lasse man zunächst auf einem Trichter vollständig abtropfen und trockene sie alsdann zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen noch weitere Krystallisationen erzielen.

Die letzten Mutterlaugen von der Reinigung des Bleiacetats verdampfe man zur Trockne und verwende den aus wasserfreiem Salze bestehenden Rückstand zur Darstellung von Bleiessig.

Eigenschaften. Das Bleiacetat scheidet sich bei langsamer Verdunstung seiner wässerigen Lösung in tafelförmig ausgebildeten, monoklinen, bei rascher Abkühlung in nadelförmigen Krystallen aus, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Das specifische Gewicht dieser Krystalle beträgt 2,49. An trockener Luft verwittern die Krystalle des Bleiacetats und geben schon bei 40°, oder beim Stehen über Schwefelsäure, oder im Vacuum, oder bei wiederholtem Schütteln mit absolutem Alkohol ihr Krystallwasser vollständig ab. Erhitzt, schmilzt das krystallwasserhaltige Bleiacetat bei 75,5° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Ueber 100° erhitzt, verliert das Bleiacetat ausser dem Krystallwasser auch etwas Essigsäure, und geht in Folge dessen in ein pulveriges, basisches Salz über, welches erst bei 280° C. schmilzt und bei noch höherer Temperatur in Kohlensäureanhydrid und Aceton zerfällt, während ein stark pyrophorischer Rückstand von fein vertheiltem Blei, Bleioxyd und Kohleblei verbleibt. Das über Schwefelsäure, oder im Vacuum, oder durch absoluten Alkohol entwässerte Bleiacetat schmilzt erst bei 200° zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Das wasserfreie Bleiacetat krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol in dünnen Blättchen; letztere bestehen jedoch aus Halb-basisch-Bleiacetat (siehe unten).

Aus kalt gesättigter wässeriger Bleiacetatlösung scheidet sich bei starker Kälte ein nur wenig beständiges, 10 Molecüle H^2O enthaltendes Salz aus.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$, in 2,3 Thln., bei 100° in $\frac{1}{2}$ Thl. Wasser, zu einer farblosen, süsslich-metallisch schmeckenden, stark giftig wirkenden Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction (gegen Lackmus, nicht gegen Phenolphtaleïn). Die verdünnte Bleiacetatlösung (1 : 10 und mehr) zeigt schwach saure Reaction. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst sich das Bleiacetat im Verhältnisse von 1 : 28. In Aether ist dasselbe nur wenig löslich.

Uebergiesst man zerriebenes Bleiacetat mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 95 bis 96 Vol.-Proc., so verwandelt es sich beim Schütteln in einen dicken Brei feiner Krystalle, denen die Formel $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2H^2O$ zukommt. Die gleiche Verbindung krystallisirt auch aus der Lösung von 1 Thl. Bleiacetat in 2 Thln. siedenden Alkohols von 90 bis 91 Proc. Bei Anwendung von mehr Alkohol resultirt wieder das normale, 3 Mol. H^2O enthaltende Bleiacetat.

Die wässerige Lösung des Bleiacetats wird namentlich bei starker Verdünnung schon durch Kohlensäure zersetzt, indem Bleicarbonat ausgeschieden und gleichzeitig Essigsäure frei gemacht wird, welche ihrerseits das übrige Salz vor der Zersetzung durch Kohlensäure schützt. Auch das trockene Salz erleidet bei der Aufbewahrung durch die Kohlensäure der Luft eine oberflächliche Zersetzung und löst sich daher häufig nur trübe in Wasser auf.

Mischt man eine kalte, 10procentige, wässerige Lösung von Bleiacetat mit dem halben Volumen kohlensäurefreien Salmiakgeistes von 10 Proc. NH^3-Gehalt, so tritt keine Fällung von Bleihydroxyd ein. Letztere findet erst statt bei weiterem Zusatz von Salmiakgeist oder beim Erwärmen der klaren Mischung. Kalkwasser und Barytwasser zeigen ein ähnliches Verhalten wie der Salmiakgeist. Auch Kalilauge erzeugt in der wässerigen Lösung des Bleiacetats zunächst keinen Niederschlag; erst nach einiger Zeit erstarrt die Mischung zu einem Brei von krystallinischem Bleioxydkalium.

Digerirt man die wässerige Lösung des Bleiacetats mit Bleioxyd, so entstehen mehrere basische Salze (siehe unten). Auch mit Chlor-, Brom- und Jodblei geht das Bleiacetat Doppelverbindungen ein, welche in ihrer Zusammensetzung den Formeln:

$$Pb\begin{cases}O \cdot C^2H^3O \\ Cl\end{cases}, \quad Pb\begin{cases}O \cdot C^2H^3O \\ Br\end{cases}, \quad Pb\begin{cases}O \cdot C^2H^3O \\ J\end{cases},$$

entsprechen. Diese Verbindungen entstehen, wenn man frisch bereitetes Chlor-, Brom-, Jodblei mit Bleiacetatlösung digerirt, oder, neben Essigsäure-Aethyläther, wenn man trockenes Bleiacetat mit Chlor-, Brom-, Jodäthyl erhitzt.

Prüfung. Zum arzneilichen Gebrauche werde das Bleiacetat nur im gereinigten Zustande angewendet. In letzterer Gestalt bilde dasselbe vollkommen farblose, durchscheinende Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2,5 Thln. Wasser und in 30 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer klaren oder doch nur sehr schwach trüben Flüssigkeit lösen.

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak scheide sich aus der wässerigen Lösung ein rein weisser Niederschlag ab, und zeige die über demselben sich absondernde Flüssigkeit keine Blaufärbung: Kupfer —, ebenso erzeuge Ferrocyankaliumlösung einen rein weissen Niederschlag.

Die durch Schwefelwasserstoff von Blei befreite wässerige Lösung des zu prüfenden Präparates hinterlasse nach dem Filtriren keinen wägbaren Verdampfungsrückstand.

Anwendung. Das Bleiacetat findet, ausser zu arzneilichen Zwecken und als Reagens, Verwendung in der Färberei, zur Darstellung der Rothbeize (essigsaures Aluminium), ferner bei der Bereitung des Firnisses, zur Herstellung von Bleifarben, namentlich von Bleiweiss und Chromgelb, etc.

Specifisches Gewicht der Bleiacetatlösung bei 20° nach Salomon:

Proc. $[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O]$:	5	10	15	20	25	30
Specifisches Gewicht:	1,0311	1,0622	1,0932	1,1242	1,1543	1,1844

Basisch-Bleiacetat.

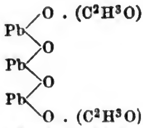
Wie bereits erwähnt, vereinigt sich das neutrale Bleiacetat leicht mit Bleioxyd zu basischen Verbindungen. Dieselben entstehen zum Theil schon beim Erhitzen des neutralen Bleiacetats, leichter noch, wenn die Lösung des letzteren mit Bleioxyd digerirt oder gekocht wird. Je nach den Mengenverhältnissen, welche hierbei von neutralem Bleiacetat und von Bleioxyd zur Anwendung gelangen, ist die Zusammensetzung der entstehenden basischen Salze eine verschiedene. Gewöhnlich nimmt man die Existenz von vier verschiedenen basischen Bleiacetaten an:

$2\,[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$: Halb-basisch-Bleiacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$: Einfach-basisch-Bleiacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + 2\,PbO + H^2O$: Zweifach-basisch-Bleiacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Pb + 5\,PbO + H^2O$: Fünffach-basisch-Bleiacetat.

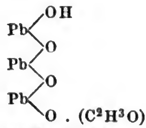
Von diesen vier basischen Salzen ist das halb-basische Bleiacetat wahrscheinlich nur eine Molecularverbindung gleicher Molecüle des neutralen und des Einfach-basisch-Bleiacetats: $[(C^2H^3O^2)^2Pb] + [(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O]$. Die Constitution der übrigen drei basischen Salze dürfte die folgende sein ($C^2H^3O = CH^3{-}CO$: Acetyl):

$$Pb{<}^{O\,.\,(C^2H^3O)}_{OH}$$

Einfach-basisch-Bleiacetat



Zweifach-basisch-Bleiacetat



Fünffach-basisch-Bleiacetat.

Die basischen Bleiacetate sind, mit Ausnahme des Fünffach-basisch-Bleiacetats, welches in kaltem Wasser unlöslich ist, in Wasser mit alkalischer Reaction löslich. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid werden sie in Basisch-Bleicarbonat (Bleiweiss) und in neutrales Bleiacetat zerlegt, welches bei genügender Verdünnung dann seinerseits zum Theil in Bleicarbonat und freie Essigsäure zerfällt.

Halb-basisch-Bleiacetat: $2\,[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$, wird erhalten durch Lösen von 1 Mol. kohlensäurefreien Bleioxyds (222,5 Thle.) in der erwärmten Auflösung von 2 Mol. neutralen Bleiacetats (757 Thle.), oder durch Erhitzen des verwitterten neutralen Bleiacetats auf 280°, bis die anfänglich dünnflüssige Masse zähflüssig geworden ist. Aus einer sehr concentrirten Lösung scheidet sich das Halb-basisch-Bleiacetat in tafelförmigen Krystallen aus, welche auch in Alkohol löslich sind (s. auch S. 355).

Einfach-basisch-Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$, auch halb-essigsaures Blei genannt, entsteht, wenn man in der kochenden, concentrirten Lösung von einem Molecüle neutralen Bleiacetats (378,5 Thle.) ein Molecül kohlensäurefreien Bleioxyds (222,5 Thle.) auflöst. Versetzt man alsdann die durch längeres Stehen geklärte Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol, so scheiden sich allmälig Krystalle des Einfach-basisch-Bleiacetats aus, welche in Wasser sehr leicht mit alkalischer Reaction löslich sind.

Zweifach-basisch-Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 2\,PbO + H^2O$ (Drittel-essigsaures-Blei). Trägt man in die kochende Lösung von einem Molecüle neutralen Bleiacetats (378,5 Thle.) zwei Molecüle kohlensäurefreien Bleioxyds (445 Thle.) ein, so lässt sich aus der geklärten Lösung durch Zusatz von Alkohol ein krystallinischer Niederschlag von Zweifach-basisch-Bleiacetat abscheiden. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man die bei 30 bis 40° C. gesättigte wässerige Lösung von Bleiacetat mit so viel kohlensäurefreiem Salmiakgeist versetzt, dass eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Bei ruhigem Stehen scheidet sich alsdann das Zweifach-basisch-Bleiacetat in seideglänzenden Nadeln aus, welche in Wasser weniger leicht löslich sind, als die Krystalle des Halb- und Einfach-basisch-Bleiacetats (bei 20° 1 : 18; bei 100° 1 : $5^1/_2$).

Fünffach-basisch-Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + 5PbO + H^2O$ (Sechstel-essigsaures-Blei), soll sich bei der Fällung von Bleiessig mit überschüssigem Ammoniak oder beim Erhitzen der wässerigen Lösung des neutralen Bleiacetats oder eines der vorstehenden weniger basischen Bleiacetate mit überschüssigem Bleioxyd bilden. Das Fünffach-basisch-Bleiacetat bildet ein weisses Pulver, welches in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser nur wenig löslich ist. Aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich in seideglänzenden, kleinen Nadeln ab.

Bleiessig.

Syn.: *Liquor plumbi subacetici*, *Acetum plumbi*, *Acetum saturni*, *Plumbum hydrico-aceticum solutum.*

Geschichtliches. Die als Bleiessig bezeichnete Lösung des Basisch-Bleiacetats war schon früher bekannt als das neutrale Salz, der Bleizucker, da ersterer bereits von Geber (8. Jahrhundert) dargestellt wurde. Die trübe Mischung des Bleiessigs mit gewöhnlichem oder mit alkalischem Wasser bezeichnete man im 13. Jahrhundert als *Lac virginale*. Die arzneiliche Anwendung des Basisch-Bleiacetats findet besonders seit 1760 statt, wo von Goulard ein *Extractum Saturni* durch Kochen von überschüssigem Bleioxyd mit Essig bereitet, und dieses, gemischt mit Alkohol und Wasser, als *Aqua Goulardi* oder als *Eau végeto-minérale de Goulard* verwendet wurde.

Darstellung. 3 Thle. neutrales Bleiacetat werden mit 1 Thle. fein gepulverten, kohlensäurefreien Bleioxyds innig gemischt und das Gemenge, bedeckt in einer Porcellanschale, so lange mit 1 Thle. Wasser im Wasserbade erhitzt, bis dasselbe zu einer gleichmässigen weissen oder röthlich-weissen Masse zusammengeschmolzen ist. Letztere werde alsdann mit 9 Thln. warmen Wassers übergossen und noch so lange digerirt, bis sich die Schmelze ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst hat, welche nach dem Absetzen zu filtriren und in wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren ist.

Die Bildung von Basisch-Bleiacetat erfolgt ebenfalls, wenn die wässerige Lösung des neutralen Bleiacetats längere Zeit mit fein gepulvertem Bleioxyd digerirt wird.

Eigenschaften. Der Bleiessig bildet eine farblose, gegen Lackmuspapier alkalisch reagirende, giftige Flüssigkeit von süsslichem, metallischem Geschmacke. Nach obigen Mengenverhältnissen bereitet, enthält derselbe, neben wenig Einfach-basisch-Bleiacetat: $(C^2H^3O^2)^2Pb + PbO + H^2O$, im Wesentlichen Halb-basisch-Bleiacetat: $2[(C^2H^3O^2)^2Pb] + PbO + H^2O$, zu dessen Bildung, wie oben erörtert, 757 Thle. neutrales Bleiacetat und 222,5 Thle. Bleioxyd erforderlich sind. Mit Alkohol und reinem, kohlensäurefreiem Wasser mischt sich der Bleiessig ohne Trübung, wogegen gewöhnliches Wasser eine starke Trübung verursacht. Kohlensäureanhydrid, kohlensaure, schwefelsaure und salpetersaure Salze, sowie Chlor-, Brom- und Jodmetalle bewirken in dem Bleiessig starke Fällungen der entsprechenden Bleiverbindungen. In Gummi-arabicum-Lösung, sowie in den Lösungen anderer Pflanzengummi

und Pflanzenschleime veranlasst der Bleiessig die Abscheidung unlöslicher Bleiverbindungen. Dextrinlösung erleidet hierdurch keine Fällung.

Vermischt man zwei Volume Bleiessig mit einem Volum kohlensäurefreien, zehnprocentigen Ammoniaks, so entsteht in der Kälte zunächst kein Niederschlag, erst beim Stehen, schneller beim Erwärmen, erfolgt eine Abscheidung von weissem Bleihydroxyd. Mischt man den Bleiessig mit einer geringeren Menge Ammoniakflüssigkeit, so bildet sich allmälig unlösliches Basisch-Bleiacetat.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Bleiessigs ergiebt sich durch das specifische Gewicht: 1,230 bis 1,235 (nach der *Pharm. germ. Ed. III.* 1,235 bis 1,240), die vollkommene Farblosigkeit und die Abwesenheit von Kupfer. Der Bleiessig nehme daher auf Zusatz von Ammoniak keine Blaufärbung an und werde durch Ferrocyankaliumlösung, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, rein weiss gefällt.

Anwendung. Der Bleiessig dient zur Klärung schleim- und gummihaltiger Flüssigkeiten, sowie als äusserliches Arzneimittel. Eine Mischung aus 1 Thle. Bleiessig und 49 Thln. destillirten Wassers ist als „Bleiwasser, *Aqua plumbi*", im arzneilichen Gebrauche. Zum gleichen Zwecke dient unter dem Namen „Goulard's Bleiwasser, *Aqua plumbi Goulardi*, *Aqua vegeto-mineralis Goulardi*" ein Gemisch aus 1 Thle. Bleiessig, 4 Thln. Alkohol von 68 bis 69 Proc. und 45 Thln. gewöhnlichen Wassers. Letztere Flüssigkeiten sind in Folge einer theilweisen Zersetzung des Basisch-Bleiacetats mehr oder minder stark getrübt.

Magnesiumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Mg + 4H^2O$ oder $(CH^3-CO.O)^2Mg + 4H^2O$, scheidet sich aus seiner sehr concentrirten Lösung bei langsamer Verdunstung in zerfliesslichen, monoklinen Krystallen ab, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. In der wässerigen, nicht zu verdünnten Magnesiumacetatlösung lösen sich beim Digeriren beträchtliche Mengen von Magnesiumoxyd auf zu einer alkalisch reagirenden, antiseptisch und desodorirend wirkenden, Basisch-Magnesiumacetat enthaltenden Flüssigkeit. Eine breiartige Mischung aus 1 kg Magnesiumacetatlösung von 20 Proc. (specif. Gew. 1,0762) und 40 g *Magnesia usta* findet als „Sinodor" Verwendung. Auch Bleioxyd wird beim Digeriren von Magnesiumacetatlösung aufgelöst.

Zinkacetat: $(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O$ oder $\left.\begin{matrix}CH^3-CO.O\\CH^3-CO.O\end{matrix}\right\}Zn + 2H^2O$.

Moleculargewicht: 219.

(In 100 Thln., C: 21,92; H: 2,74; O: 29,22; Zn: 29,68; H^2O: 16,44) oder [$(C^2H^3O^2)^2Zn$: 83,56; H^2O: 16,44].

Syn.: *Zincum aceticum*, essigsaures Zink.

Geschichtliches: Das Zinkacetat scheint schon von Geber (8. Jahrh.) durch Lösen von unreinem Zinkoxyd in Essig bereitet worden zu sein. In den Arzneischatz wurde dasselbe durch Rademacher eingeführt, welcher es in bleihaltigem Zustande durch Zersetzung von Zinksulfat mit Bleiacetat bereitete.

Darstellung. Vier Theile käuflichen, eisenfreien Zinkoxyds werden in einem Kolben bei mässiger Wärme in 20 Thln. 30 proc. Essigsäure gelöst, die erzielte Lösung heiss filtrirt und alsdann zur Krystallisation bei Seite gestellt:

$$\underset{(120 = 400 \text{ v. } 30 \text{ Proc.})}{2\,C^2H^4O^2} + \underset{(81)}{ZnO} + H^2O = \underset{(219)}{[(C^2H^3O^2)^2Zn + 2\,H^2O]}$$

Enthielt das angewendete Zinkoxyd etwas Blei, so ist die erzielte Zinkacetatlösung vor dem Filtriren noch 24 Stunden lang mit etwas eisenfreiem Zink zu digeriren.

Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und, nach dem Abtropfen, bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen bei mässiger Temperatur des Wasserbades weitere Krystallisationen von Zinkacetat erzielt werden.

Ein Theil Zinkoxyd liefert der Theorie nach, entsprechend obiger Gleichung, 2,70 Theile Zinkacetat:

$$\underset{(81)}{ZnO} : \underset{(219)}{[(C^2H^3O^2)^2Zn + 2\,H^2O]} = 1 : x; \quad x = 2{,}70.$$

In praxi wird die Ausbeute etwas weniger betragen.

Eigenschaften. Das Zinkacetat scheidet sich beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in weichen, sechsseitigen, monoklinen Tafeln oder Schuppen ab, welche zwei Molecüle Krystallwasser enthalten. Das specifische Gewicht derselben beträgt 1,72. Beim Verdampfen scheidet sich aus heisser Lösung ein Zinkacetat in krystallinischen Krusten ab, welches nur ein Molecül Wasser enthält: $(C^2H^3O^2)^2Zn + H^2O$.

Die Krystalle des gewöhnlichen Zinkacetats: $(C^2H^3O^2)^2Zn + 2\,H^2O$, verwittern etwas an der Luft, indem sie einen Theil des Krystallwassers und, unter Bildung von basischem Salz, auch kleine Mengen von Essigsäure verlieren. Ueber Schwefelsäure und bei 100° C. giebt das Salz sein Krystallwasser vollständig ab.

Erhitzt man das Zinkacetat in einem Reagensglase, so erweicht es, ohne dabei jedoch vollständig in seinem Krystallwasser zu schmelzen. Im Capillarrohre erhitzt, schmilzt das wasserhaltige Salz bei 235 bis 237° C., das wasserfreie bei 241 bis 242° C.; gleichzeitig sublimirt etwas wasserfreies Salz in glänzenden Schuppen. Bei stärkerem Erhitzen wird das Zinkacetat zersetzt, indem unter Abspaltung von Essigsäure zunächst ein basisches Salz entsteht, welches seinerseits in kohlehaltiges Zinkoxyd, Kohlensäureanhydrid und Aceton zerfällt.

Das Zinkacetat löst sich in 2,7 Thln. kalten (15° C.) und in $1^1/_2$ Thln. kochenden Wassers zu einer sauer reagirenden, unangenehm metallisch schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst sich das Salz in der Kälte im Verhältnisse von 1 : 36, in der Siedehitze von 1 : 2.

Kocht man die wässerige Lösung des Zinkacetats einige Zeit, so scheidet sich, namentlich bei starker Verdünnung, schwer lösliches, unkrystallisirbares, basisches Salz aus. Letzteres entsteht auch, wenn man die concentrirte Lösung des neutralen Zinkacetats mit Zinkoxyd er-

wärmt. Durch Lösen des Zinkacetats in erwärmter, reiner Essigsäure scheint sich ein saures Salz zu bilden.

Prüfung. Das Zinkacetat löse sich in der dreifachen Menge kalten Wassers klar auf zu einer farblosen, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit, aus welcher sich bei weiterer Verdünnung kein basisches Salz ausscheidet.

Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 10) werde durch Schwefelwasserstoff rein weiss gefällt, und hinterlasse das Filtrat nach vollständiger Abscheidung des Zinks keinen wägbaren Verdampfungsrückstand. Fremde Metalle (Blei etc.) würden sich hierbei durch stärkere oder geringere Färbung des abgeschiedenen Schwefelzinks, Magnesium- und andere Salze durch das Verbleiben eines Verdampfungsrückstandes bemerkbar machen.

Durch Kalilauge, Aetzammoniak und durch Ammoniumcarbonat werde die wässerige Lösung des Zinkacetats (1 : 10) rein weiss gefällt und löse sich der entstandene Niederschlag vollständig in einem Ueberschusse der betreffenden Fällungsmittel wieder auf: fremde Metallsalze —. Natriumphosphatlösung (wenige Tropfen) veranlasse in der Lösung des Salzes in überschüssigem Aetzammoniak, auch bei längerem Stehen, keine Abscheidung: Magnesiumsalz —. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Zinkacetats (1 : 10) werde weder durch Silbernitrat, noch durch Baryumnitrat verändert.

Beim gelinden Erwärmen mit reiner concentrirter Schwefelsäure erleide das Salz keine Schwärzung: empyreumatische Stoffe etc. —.

Cadmiumacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cd + 3H^2O$ oder $(CH^3-CO.O)^2Cd + 3H^2O$, bildet farblose, sehr leicht lösliche, monokline Krystalle.

Nickelacetat: $(C^2H^3O^2)^2Ni + 4H^2O$ oder $(CH^3-CO.O)^2Ni + 4H^2O$, krystallisirt in monoklinen, an der Luft verwitternden, grünen Krystallen, die in 6 Thln. Wasser löslich sind.

Kobaltacetat: $(C^2H^3O^2)^2Co + 4H^2O$ oder $(CH^3-CO.O)^2Co + 4H^2O$, bildet zerfliessliche, violette, monokline Krystalle.

Eisenoxydulacetat: $(C^2H^3O^2)^2Fe + 4H^2O$ oder $(CH^3-CO.O)^2Fe + 4H^2O$ (Ferroacetat), wird in sehr unbeständigen, grünlichen, monoklinen Krystallen erhalten, wenn man metallisches Eisen in Essigsäure löst und die hierbei resultirende Flüssigkeit bei Luftabschluss verdunstet. In Lösung nimmt das Salz leicht Sauerstoff auf und wirkt in Folge dessen als Reductionsmittel. Eine Lösung von Eisen in Holzessig findet unter den Namen „Schwarzbeize, holzsaures Eisen, Eisenbeize" Anwendung in der Färberei und Kattundruckerei.

Eisenoxydacetat.
(Ferriacetat.)

Das neutrale Eisenoxydacetat: $(C^2H^3O^2)^6Fe^2$ oder $(CH^3-CO.O)^6Fe^2$, ist ein sehr unbeständiger, zur Bildung basischer Salze neigender Körper, welcher in Folge dessen im reinen Zustande nur wenig bekannt ist. Dasselbe wird erhalten durch Lösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in einer äquivalenten Menge Essigsäure. Verdunstet man die hierbei entstehende tief rothbraune Lösung bei möglichst niedriger Temperatur, so bleibt neutrales Eisenoxydacetat als eine schwarzbraune, in Wasser und Alkohol lösliche, syrupförmige Masse zurück.

Trocknes Eisenhydroxyd löst sich nicht in Essigsäure.

Aus der rothbraunen Lösung, welche beim Vermischen der Lösung eines Eisenoxydsalzes mit essigsauren Salzen entsteht, lässt sich selbst beim vorsichtigsten Verdunsten kein neutrales Eisenoxydacetat, sondern nur basisches Salz erhalten.

Mit Eisenoxydnitrat und mit Eisenchlorid liefert das neutrale Eisenoxydacetat eigenthümliche, rothbraun gefärbte, krystallisirbare Doppelsalze. Letztere entstehen beim Auflösen von Eisenhydroxyd in einem Gemische von Essigsäure und Salpetersäure, bezüglich Salzsäure. Diese Doppelsalze können aufgefasst werden als Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, in dem die Wasserstoffatome zum Theil durch Acetyl: C^2H^3O, zum Theil durch Nitroxyl: NO^2, bezüglich die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind, z. B.:

$$Fe^2\begin{cases}(O\,.\,NO^2)^4\\(O\,.\,C^2H^3O)^2\end{cases} + 8\,H^2O; \qquad Fe^2\begin{cases}(O\,.\,NO^2)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases} + 6\,H^2O;$$

$$Fe^2\begin{cases}Cl^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases} + 3\,H^2O.$$

Ein Basisch-Eisenoxydacetat von der Formel $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases}$ ist in dem officinellen *Liquor ferri acetici* (siehe unten) enthalten und kann hieraus durch Eindampfen bei möglichst niedriger Temperatur (unter 70° C.) in Gestalt einer rothbraunen, in Wasser und in Alkohol löslichen, amorphen Masse erhalten werden. Basisch-Eisenoxydacetate von nicht näher bekannter Zusammensetzung entstehen ferner, wenn der verdünnte officinelle *Liquor ferri acetici* der Luft ausgesetzt wird, oder wenn man denselben im verdünnten Zustande zum Kochen erhitzt.

Diese Basisch-Eisenoxydacetate sind zu betrachten als Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, in welchem die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen nur theilweise durch das einwerthige Radical Acetyl: C^2H^3O oder $CH^3—CO$, ersetzt sind, während das neutrale Eisenoxydacetat sich von dem Eisenhydroxyd durch Ersatz sämmtlicher Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl: C^2H^3O, ableitet, z. B.:

$Fe^2(OH)^6$	$Fe^2(O\,.\,C^2H^3O)^6$	$Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases}$	$Fe^2\begin{cases}(OH)^4\\(O\,.\,C^2H^3O)^2\end{cases}$
Eisenhydroxyd	Neutrales Eisenoxydacetat	Basische Eisenoxydacetate	

Anwendung. Lösungen von Eisenoxydacetat werden vielfach als Mordants für Schwarz-, Braun- und Blaufärberei (letztere mit Blutlaugensalz) angewendet und hierzu aus Ferrisulfat und Bleiacetat bereitet. Auch gemischte Lösungen von Eisenoxydul- und Eisenoxydacetat, durch Lösen von Eisendrehspänen in Holzessigsäure bei Luftzutritt bereitet, dienen zu den gleichen Zwecken.

Liquor Ferri acetici Pharm. germ. Ed. III.

Syn.: *Liquor ferri subacetici*, essigsaure Eisenoxydlösung, Ferriacetatlösung, Basisch-Ferriacetatlösung.

Geschichtliches. Eine Vorschrift zur Darstellung der Auflösung des Eisenoxydacetats ist zuerst von Klaproth (1801) gegeben worden.

Darstellung. Das aus 100 Theilen Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,280 bis 1,282 (*Liquor ferri sesquichlorati Pharm. germ. Ed. III*) durch Fällung mittelst Salmiakgeist bereitete Eisenhydroxyd (vergl. I. anorgan. Theil, S. 774 u. f.) werde durch Auswaschen vollständig von Chlorammonium befreit und alsdann in einem Tuche, unter zeitweiligem Umwenden, ausgepresst. Das ausgepresste Eisenhydroxyd bringe man in zerbröckeltem Zustande in eine verschliessbare Flasche, übergiesse es mit 80 Theilen 30 procentiger Essigsäure und stelle die Mischung, unter zeitweiligem Umschütteln, so lange an einem kühlen Orte bei Seite, bis das Eisenhydroxyd vollständig gelöst ist. Die schliesslich erzielte rothbraune Lösung werde filtrirt und mit Wasser bis zum specifischen Gewichte 1,087 bis 1,091 verdünnt.

Behufs Erzielung eines haltbaren, den Angaben der *Pharm. germ.* entsprechenden *Liquor ferri acetici* ist es erforderlich, dass das angewandte Eisenhydroxyd vollständig frei sei von Basisch-Eisenchlorid (Eisenoxychlorid), bezüglich von Basisch-Ferrisulfat (falls es aus Ferrisulfat dargestellt sein sollte) (vergl. I. anorgan. Theil, S. 774), sowie von Ammoniumsalzen, da hierdurch die Haltbarkeit wesentlich beeinflusst wird. Ferner ist es nöthig, das Eisenhydroxyd vor der Auflösung durch gleichmässiges Auspressen genügend zu entwässern, da anderenfalls nicht die erforderliche Concentration des Liquors erzielt werden würde. Schliesslich nehme man das Auflösen des Eisenhydroxyds in verdünnter Essigsäure in der Kälte vor, da bei Anwendung von Wärme leicht eine Abscheidung unlöslicher Ferriacetate stattfindet.

Die Lösung des frisch gefällten Eisenhydroxyds, in der nach obiger Vorschrift zur Anwendung kommenden Essigsäuremenge, erfolgt nach folgender Gleichung:

$$Fe^2(OH)^6 + 4\,C^2H^4O^2 = Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases} + 4\,H^2O.$$

Eigenschaften. Der nach obiger Vorschrift bereitete *Liquor ferri acetici* ist eine dunkelrothbraune, nach Essigsäure riechende, herbe schmeckende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,087 bis 1,091, entsprechend einem Gehalte von 5 Proc. metallischen Eisens: Fe, oder 9,55 Proc. Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, oder 7,14 Proc. Eisenoxyd: Fe^2O^3, oder 17,05 Proc. Basisch-Ferriacetat: $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases}$. Mit Wasser und mit Alkohol ist der *Liquor ferri acetici* in der Kälte klar mischbar; erwärmt man aber die Mischung zum Kochen, so findet allmälig eine Abscheidung von unlöslichem, basisch essigsaurem Eisenoxyd statt. Letztere vollzieht sich auch beim Erhitzen des unverdünnten Liquors, ebenso bei längerem Stehen desselben an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich in verdünntem Zustande und bei Anwesenheit gewisser anorganischer Salze.

Wie bereits oben erwähnt, bleibt bei dem Verdunsten des *Liquor ferri acetici* bei möglichst niedriger Temperatur ein rothbrauner, amorpher Rückstand, welcher in Wasser und in Alkohol wieder mit rothbrauner Farbe löslich ist. Dieses amorphe Pulver, welches als *Ferrum aceticum siccum* arzneiliche Anwendung findet, lässt sich in gut verschlossenen Gefässen ohne Veränderung aufbewahren. Seiner Zusammensetzung nach dürfte dasselbe im Wesentlichen ebenfalls der Formel $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases}$ entsprechen.

Streicht man den bei mässiger Temperatur bis zur Syrupsconsistenz verdunsteten *Liquor ferri acetici* in dünner Schicht auf Glasplatten und bewirkt alsdann die vollständige Austrocknung, so resultirt das *Ferrum aceticum siccum* in rothbraunen, durchsichtigen Lamellen (Blätterpräparat). Ein Theil des trockenen Basisch-Ferriacetats entspricht dem Eisengehalte nach etwa 6,4 Thln. des *Liquor ferri acetici* vom specif. Gewichte 1,087 bis 1,091.

Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure führen das Basisch-Ferriacetat in die entsprechenden Eisenoxydsalze über, in Folge dessen geht die rothbraune Farbe des Ferriacetats in die gelbe der letzteren Salze über. Phosphorsäure bewirkt zunächst eine Fällung von Eisenoxydphosphat, welches sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.

Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden aus der Lösung des Basisch-Ferriacetats alles Eisen als Eisenhydroxyd aus. Gegen Blutlaugensalz und gegen Gerbsäure verhält sich das Ferriacetat wie die anorganischen Eisenoxydsalze.

Fügt man zu dem mit 300 bis 400 Thln. Wasser verdünnten *Liquor ferri acetici* einige Tropfen Rhodankalium- oder Rhodanammoniumlösung, so findet zum Unterschiede von den anorganischen Eisenoxydsalzen keine Rothfärbung durch gebildetes Eisenrhodanid: $Fe^2(CNS)^6$, statt, letztere tritt dagegen sofort ein, sobald man der Flüssigkeit eine sehr geringe Menge Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure zusetzt. Auch aus jodsäurefreiem Jodkalium vermag die verdünnte Ferriacetatlösung, entgegen den anorganischen Eisenoxydsalzen, kein Jod abzuscheiden. Stärkekleister verursacht daher in einem derartigen Gemische keine Blaufärbung, dieselbe tritt jedoch nach kürzerer oder längerer Zeit ein, sobald man der Mischung eine Spur obiger Mineralsäuren zusetzt. Dies eigenthümliche Verhalten der verdünnten Lösung des Basisch-Ferriacetats dient bei Abwesenheit von organischen Eisenoxydsalzen zum Nachweise freier Mineralsäuren.

Der *Liquor ferri acetici* werde in wohlverschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht und Staub, aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor ferri acetici* ergiebt sich zunächst durch das specif. Gewicht 1,087 bis 1,091 und das Aeussere. Derselbe sei vollkommen klar, setze in der Ruhe nichts ab und zeige kein Opalisiren: unlösliches Basisch-Ferriacetat —.

Der mit Wasser verdünnte Liquor (1 : 5) liefere nach dem Vermischen mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction ein Filtrat, welches weder durch Schwefelwasserstoff getrübt wird: Kupfer, Zink —, noch, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, durch Baryumnitrat: schwefelsaures Salz — und durch Silbernitrat: Chlorverbindungen —, eine Veränderung erleidet. Ein anderer Theil dieses ammoniakalischen Filtrates hinterlasse nach dem Verjagen des Ammoniaksalzes durch schwaches Glühen keinen wägbaren Rückstand: Alkalisalze etc. —.

5 ccm Liquor mit 10 ccm Normal-Kalilauge vermischt, liefern ein farbloses Filtrat, welches durch Ferrocyankalium nicht verändert wird. Bei Anwendung von mehr Essigsäure, als es nach obiger Vorschrift der Fall sein soll, würde im Filtrate noch Eisen enthalten sein.

Der richtige Gehalt des officinellen Präparates an Eisen (5 Proc. Fe = 7,14 Proc. Fe^2O^3) ergiebt sich einestheils durch das specifische Gewicht, anderentheils dadurch, dass man in einer genau abgewogenen Menge desselben (1 bis 2 g), nach Verdünnung mit Wasser, das Eisen durch Ammoniak als Eisenhydroxyd abscheidet und letzteres alsdann als Eisenoxyd zur Wägung bringt (vergl. I. anorgan. Theil, S. 746).

Bequemer kann der Gehalt an Eisen leicht auf maassanalytischem Wege ermittelt werden. Zu diesem Zwecke messe man 2 ccm des Liquor ab, bringe diese Menge in einen Erlenmeyer'schen Kolben, füge 1 bis 2 g Salzsäure und nach dem Verschwinden der rothbraunen Farbe 1 bis 1,5 g Jodkalium und 20 ccm Wasser zu. Hierauf lasse man die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und titrire schliesslich das ausgeschiedene Jod mittelst $\frac{1}{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (vergl. I. anorgan. Theil, S. 211):

$$Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases} + 6\,HCl = Fe^2Cl^6 + 4\,C^2H^4O^2 + 2\,H^2O$$

$$Fe^2Cl^6 + 2\,KJ = 2\,J + 2\,KCl + 2\,FeCl^2.$$

Wie Seite 781 im I. anorgan. Theil erörtert ist, entspricht 1 ccm der zu obiger Titration verbrauchten $\frac{1}{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung 0,0056 g Fe.

Angenommen, 2 ccm Liquor vom specif. Gewicht 1,089 (= 2,178 g) hätten unter obigen Bedingungen 19 ccm $\frac{1}{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, so würden dieselben 19 ccm × 0,0056 = 0,1064 g Fe, oder der Liquor würde 4,88 Proc. Fe enthalten:

$$2,178 : 0,1064 = 100 : x; \quad x = 4,88.$$

Anwendung. Die officinelle Eisenacetatlösung dient als solche, oder gemischt mit Alkohol und Essigäther, als *Tinctura ferri acetici aetherea* (10 Thle. *Liquor ferri acetici*, 1,5 Thle. Alkohol, 1 Thl. Essigäther) ausschliesslich zu arzneilichen Zwecken.

Tinctura ferri acetici Rademacheri.
(Rademacher'sche Eisentinctur.)

Darstellung. 23 Thle. reinen Eisenoxydulsulfats*) werden mit 24 Thln. krystallisirten Bleiacetats innig verrieben, die breiförmige Masse alsdann in einem eisernen Kessel mit 48 Thln. Wasser und mit 96 Thln. Essig bis zum Aufkochen erhitzt und schliesslich nach dem Erkalten in einer Flasche mit 80 Thln. Alkohol versetzt. Die auf diese Weise erhaltene Mischung ist hierauf unter zeitweiligem Umschütteln, lose verstopft, so lange an einem dunklen Orte bei Seite zu setzen, bis sie eine rein rothbraune Farbe angenommen hat, und erst dann zu filtriren.

Durch Wechselwirkung von Eisenoxydulsulfat und Bleiacetat entsteht zunächst (a) Eisenoxydulacetat, welches allmälig durch Aufnahme von Sauerstoff (b) in basisches Eisenoxydacetat und dieses weiter unter Mitwirkung der vorhandenen freien Essigsäure (c) in neutrales Eisenoxydacetat übergeht. Die fertige Tinctur enthält daher neben etwas Eisensulfat im Wesentlichen neutrales Eisenoxydacetat. Nachstehende Gleichungen mögen die einzelnen Vorgänge illustriren:

---

*) 20 Thle. $FeSO^4 + 7\,H^2O$ sind schon mehr als ausreichend zur Zersetzung von 24 Thln. $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O$.

a)
$$(FeSO^4 + 7\,H^2O) + [(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O]$$
Eisenoxydulsulfat (278) — Bleiacetat (378,5)
$$= (C^2H^3O^2)^2Fe + PbSO^4 + 10\,H^2O$$
Eisenoxydulacetat — Bleisulfat — Wasser

b)
$$2\,(C^2H^3O^2)^2Fe + H^2O + O = Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases}$$
Eisenoxydulacetat — Wasser — Sauerstoff — Basisch-Eisenoxydacetat

c)
$$Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(H\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases} + 2\,C^2H^4O^2 = Fe^2(O\,.\,C^2H^3O)^6 + 2\,H^2O$$
Basisch-Eisenoxydacetat — Essigsäure — Neutrales Eisenoxydacetat — Wasser.

Der Eisengehalt der Rademacher'schen Eisentinctur ist kein constanter, da der theoretische Eisengehalt (etwa 2,6 Proc. Fe^2O^3) sich je nach der Stärke des Essigs, so wie je nach der Bereitungs- und Aufbewahrungsweise durch Ausscheidung unlöslicher, basischer Ferriacetate mehr oder weniger stark vermindert.

Eine constanter zusammengesetzte, etwa 1,5 Proc. Fe^2O^3 enthaltende Tinctur kann leicht durch Vermischen von 6,4 Thln. *Liquor ferri acetici, Pharm. germ. Ed. III*, 2 Thln. 30 procentiger Essigsäure, 12 Thln. Wasser und 10 Thln. Alkohol bereitet werden.

Manganacetat: $(C^2H^3O^2)^2Mn + 4\,H^2O$ oder $(CH^3-CO\,.\,O)^2Mn + 4\,H^2O$, krystallisirt in röthlichen, luftbeständigen, monoklinen Tafeln, welche in 3 Thln. Wasser löslich sind. Das Manganacetat dient als „Manganbeize" zum Braunfärben in der Färberei und Kattundruckerei.

Chromoxydacetat: $(C^2H^3O^2)^6Cr^2$. Beim Verdunsten einer Lösung von Chromiacetat bei gewöhnlicher Temperatur (aus Chromisulfat und Bleiacetat bereitet) verbleibt eine violett-schwarze, amorphe Masse, die sich in Wasser mit purpurvioletter Farbe löst. Beim Kochen nimmt diese Lösung allmälig intensiv grüne Farbe an.

Chromoxydulacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cr$, siehe I. anorgan. Theil, S. 828.

Aluminiumacetat.

(Essigsaures Aluminium, essigsaure Thonerde.)

Das neutrale Aluminiumacetat von der Zusammensetzung $(C^2H^3O^2)^6Al^2$ oder $(CH^3-CO\,.\,O)^6Al^2$ oder $Al^2(O\,.\,C^2H^3O)^6$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Letztere wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Aluminiumsulfat mit Baryumacetat, oder durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in einer entsprechenden Menge Essigsäure. Verdunstet man die wässerige Lösung des neutralen Aluminiumacetats, so findet eine Abspaltung von Essigsäure und Bildung basischer Salze statt, deren Natur und Zusammensetzung verschieden ist, je nach der Temperatur, welche bei dem Verdampfen innegehalten wurde. Findet die Verdunstung unterhalb 38° C. statt, so verbleibt ein gummiartiger, zu einem weissen Pulver zerreiblicher, in Wasser löslicher Rückstand von adstringirendem Geschmacke, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases}$ entspricht. Erhitzt man die Lösung des neutralen Aluminiumacetats zum Kochen, so scheidet sich ein in Wasser

unlösliches basisches Salz, vielleicht $Al^2\begin{cases}(OH)^4\\(O.C^2H^3O)^2\end{cases}$, als ein weisser, voluminöser Niederschlag aus.

Auf dieser leichten Zersetzbarkeit der Lösung des neutralen Aluminiumacetats beruht die Anwendung desselben als Beize in der Baumwollenfärberei und Zeugdruckerei — Rothbeize*) —, sowie die Benutzung zum Wasserdichtmachen von Wollgeweben etc. Zu diesen Zwecken imprägnirt man die betreffenden Zeuge mit einer Lösung des Aluminiumacetats, welche durch Zersetzung von Alaun mit Blei-, Calcium- oder Natriumacetat bereitet wird, trocknet dieselben unter Anwendung von Wärme und bewirkt so eine Abscheidung von basischem Aluminiumacetat in der Zeugfaser.

Auch zu arzneilichen Zwecken findet nur eine wässerige Lösung des Aluminiumacetats von verschiedener Concentration und von grösserer oder geringerer Reinheit als *Liquor aluminii acetici* Verwendung.

Liquor aluminii acetici.

Syn.: *Alumina acetica soluta, Liquor aluminae aceticae.*

Geschichtliches. Die wässerige Lösung des neutralen Aluminiumacetats ist durch Burow in den Arzneischatz eingeführt worden. Der *Liquor aluminii aectici Pharm. germ. Ed. III* besteht aus einer Lösung von Basisch-Aluminiumacetat: $Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$.

Darstellung.

Liquor aluminii acetici Pharm. germ. Ed. III.

a) 300 Thle. krystallisirten, säurefreien Aluminiumsulfats werden in 800 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit 360 Thln. Essigsäure von 30 Proc. versetzt und in dieselbe (in einem geräumigen Gefässe) allmälig 130 Thle. Calciumcarbonat, die mit 200 Thln. Wasser angerieben sind, eingetragen. Die Mischung bleibe hierauf bei gewöhnlicher Temperatur, unter wiederholtem Umrühren, 24 Stunden stehen, werde sodann colirt, der Bodensatz ohne Auswaschen abgepresst und die Flüssigkeit schliesslich filtrirt. Bei Darstellung grösserer Mengen des Liquors empfiehlt es sich, das Aluminiumsulfat in Form des technischen, jedoch möglichst säurefreien (vergl. I. anorgan. Thl. S. 856) Präparates, das Calciumcarbonat in Gestalt von fein gepulvertem Marmor anzuwenden:

$[Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O]$	+	$3CaCO^3$	=	$Al^2(OH)^6$
Aluminiumsulfat		Calciumcarbonat		Aluminiumhydroxyd
(666)		(300)		(156)
300		135		70

+	$3CaSO^4$	+	$3CO^2$	+	$15H^2O$
	Calciumsulfat		Kohlensäureanhydrid		Wasser

*) Nach der rothen Färbung, welche Aluminiumacetatlösung namentlich mit Farbflechten liefert.

$Al^2(OH)^6$	+	$4\,C^2H^4O^2$	=	$Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(O\,.\,C^2H^3O)^4\end{cases}$	+	$4\,H^2O$
Aluminiumhydroxyd		Essigsäure		Basisch-Aluminiumacetat		Wasser.
(156)		(240 = 800 v. 30 Proc.)		(324)		
70		360 v. 30 Proc.		146		

b) 150 Thle Basisch-Aluminiumacetat (von Athenstädt und Redecker in Hemelingen bei Bremen) werde bei gewöhnlicher Temperatur unter Schütteln in 810 Thln. Wasser und 40 Thln. Essigsäure von 30 Proc. gelöst und die Lösung nach dem Absetzen filtrirt.

II. *Liquor aluminii acetici neutralis.*

Eine Lösung von 67 Thln. krystallisirten, säurefreien Aluminiumsulfats in 180 Thln. kalten Wassers werde unter Umrühren in eine Lösung von 76,5 Thln. zuvor getrockneten Baryumacetats in 150 Thln. kalten Wassers gegossen und nach dem vollständigen Absetzen filtrirt:

$$[Al^2(SO^4)^3 + 18\,H^2O] + 3\,(C^2H^3O^2)^2Ba = (C^2H^3O^2)^6Al^2$$

Aluminiumsulfat (666) — Baryumacetat (765,0) — Aluminiumacetat (408)

$$+ \; 3\,BaSO^4 \; + \; 18\,H^2O$$

Baryumsulfat — Wasser.

Die hierdurch resultirende Lösung enthält 10 Procent Aluminiumacetat: $(C^2H^3O^2)^6Al^2$.

Zum äusserlichen Gebrauche lässt sich eine etwas verdünntere, durch Kaliumacetat verunreinigte Lösung des Aluminiumacetats auch in folgender Weise bereiten:

a) In eine Lösung von 95 Thln. Kaliumalaun in 700 Thln. kalten Wassers trage man unter Umrühren 102 Thle. zuvor getrockneten, fein gepulverten Baryumacetats ein und filtrire die Mischung nach dem vollständigen Absetzen:

$$[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O] + 4\,(C^2H^3O^2)^2Ba = (C^2H^3O^2)^6Al^2$$

Kaliumalaun (948) — Baryumacetat (1020,0) — Aluminiumacetat (408)

$$+ \; 2\,C^2H^3KO^2 \; + \; 4\,BaSO^4 \; + \; 24\,H^2O$$

Kaliumacetat — Baryumsulfat — Wasser.

Die auf diese Weise erhaltene Lösung enthält neben nahezu 2,4 Procent Kaliumacetat 5 Proc. Aluminiumacetat: $(C^2H^3O^2)^6Al^2$.

b) In eine Lösung von 95 Thln. Kaliumalaun in 700 Thln. kalten Wassers werden unter Umrühren 151 Thle. krystallisirten, fein gepulverten Bleiacetats eingetragen, die Mischung einige Zeit an einem möglichst kühlen Orte bei Seite gestellt und alsdann filtrirt:

$$[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O] + 4\,[(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,H^2O] = (C^2H^3O^2)^6Al^2$$

Kaliumalaun (948) — Bleiacetat (1514,0) — Aluminiumacetat (408)

$$+ \; 2\,C^2H^3KO^2 \; + \; 4\,PbSO^4 \; + \; 36\,H^2O$$

Kaliumacetat — Bleisulfat — Wasser.

Eine derartige Lösung enthält etwa 5 Proc. Aluminiumacetat: $(C^2H^3O^2)^6Al^2$. Ausser Kaliumacetat (etwa 2,4 Proc.) finden sich in derselben noch kleine, die Anwendung zu äusserlichen Zwecken kaum beeinträchtigende Mengen Bleisulfat, welche bei dieser Darstellungsmethode in Lösung bleiben.

In einfacherer Weise, als durch Schwefelwasserstoff, lassen sich die kleinen Mengen von schwefelsaurem Blei, welche bei Anwendung von Bleiacetat in dem

Liquor aluminii acetici verbleiben, durch Zusatz einer entsprechend kleinen Menge von Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium oder auch von Schwefelkalium leicht entfernen.

Wendet man an Stelle von 95 Thln. Kaliumalaun 67 Thle. krystallisirten, säurefreien Aluminiumsulfats an, so kann auch nach letzterer Vorschrift (b) eine Lösung von nahezu reinem Aluminiumacetat erzielt werden, deren Concentration durch Verminderung des zur Lösung angewendeten Wassers nach Belieben [bis etwa zu einem Gehalt von 20 Proc. $(C^2H^3O^2)^6Al^2$] gesteigert werden kann.

Der nach Vorschrift I. und II. dargestellte *Liquor aluminii acetici* ist eine klare, farblose, sauer reagirende, geruchlose, oder schwach nach Essigsäure riechende, adstringirend schmeckende Flüssigkeit von antiseptischer Wirkung. Beim längeren Erwärmen und noch mehr beim Aufkochen tritt Trübung oder Fällung ein von ausgeschiedenem basischem Aluminiumacetat. Auf Zusatz einer geringen Menge von Kaliumsulfat, Chlornatrium, Natriumacetat und von anderen Salzen coagulirt die Aluminiumacetatlösung sehr leicht beim Erwärmen im Wasserbade, um sich beim Erkalten wieder zu klären.

Durch Eindampfen bei einer Temperatur unterhalb 38° C. liefert der Liquor, gleichgültig ob nach I. oder II. bereitet, eine durchscheinende, leicht zerreibliche Masse von Basisch-Aluminiumacetat: $Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$, welches sich in Wasser, namentlich auf Zusatz von etwas Essigsäure, wieder löst. Wird die Aluminiumacetatlösung bei höherer Temperatur zur Trockne gebracht, so löst sich der Verdampfungsrückstand nicht wieder in Wasser (vergl. oben).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich, ausser durch obige Kennzeichen, durch folgende Merkmale:

Das specif. Gewicht betrage 1,044 bis 1,046. Chlorbaryumlösung verursache nur eine geringe Trübung: schwefelsaures Salz —; Schwefelwasserstoff bewirke keine oder doch nur eine sehr geringe Braunfärbung: Blei —; verdünnte Schwefelsäure veranlasse keine Trübung: Baryumsalz —. Mit dem zweifachen Volum Alkohol von 90 Proc. gemischt, trete nur eine Opalisirung ein.

Behufs Ermittelung des Gehaltes an Aluminiumacetat scheidet man aus einer genau gewogenen Menge des zu prüfenden Präparates (5 bis 10 *g*) mittelst Ammoniumcarbonatlösung das Aluminium als Hydroxyd ab und bringt letzteres als Aluminiumoxyd zur Wägung (vergl. I. anorgan. Theil, S. 848). Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(102)}{Al^2O^3} : \underset{(324)}{Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}} = \text{gefund. Menge } Al^2O^3 : x;$$

bezüglich:

$$\underset{(102)}{Al^2O^3} : \underset{(408)}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} = \text{gefund. Menge } Al^2O^3 : x.$$

Etwa vorhandenes Blei- oder Baryumsalz ist vor der Fällung des Aluminiums, durch Schwefelwasserstoff, bezüglich durch verdünnte Schwefelsäure, erst zu entfernen.

Die *Pharm. germ. Ed. III* verlangt einen Gehalt von 7,5 bis 8 Proc. Basisch-Aluminiumacetat: $Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$, bezw. von 2,5 bis 3 Proc. Al^2O^3.

Die Anwesenheit von Kaliumacetat würde sich durch das Verbleiben eines beträchtlichen, feuerbeständigen Rückstandes zu erkennen geben, wenn man das Filtrat von dem in obiger Weise abgeschiedenen Aluminiumhydroxyd eindampft und das Zurückbleibende schwach glüht.

Die *Pharm. germ. Ed. II* liess den Gehalt des officinellen *Liquor aluminii acetici* an $Al^2(OH)^2(OC^2H^3O^2)^4$ maassanalytisch mittelst Normal-Kalilauge ermitteln. Diese Bestimmung kann jedoch nur dann ein richtiges Resultat ergeben, wenn dem Liquor keine freie Essigsäure zugesetzt ist.

10 g Liquor, mit 20 g Wasser verdünnt, sollen nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung 9,2 bis 9,8 ccm Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rothfärbung verbrauchen, entsprechend 7,45 bis 7,93 Proc. $Al^2(OH)^2(O.C^2H^3O)^4$:

$$\underset{\substack{(324)\\81}}{Al^2\begin{matrix}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{matrix}} + \underset{\substack{(224)\\56}}{4\,KOH} = Al^2(OH)^6 + 4\,C^2H^3KO^2$$

Da 56 g KOH = 1000 ccm Normal-Kalilauge 81 g $Al^2(OH)^2(O.C^2H^3O)^4$ entsprechen, so entsprechen 0,056 g KOH = 1 ccm Normal-Kalilauge 0,081 g $Al^2(OH)^2(O.C^2H^3O)^4$. Da 10 g *Liquor aluminii acetici* nach der *Pharm. germ. Ed. II* 9,2 bis 9,8 ccm Normal-Kalilauge zur Ausfällung verbrauchen sollen, so entspricht dies 9,2 × 0,081 = 0,745 g, bezüglich 9,8 × 0,081 = 0,793 g $Al^2(OH)^2(O.C^2H^3O)^4$, oder 7,45 bis 7,93 Proc. $Al^2(OH)^2(O.C^2H^3O)^4$.

Der *Liquor aluminii acetici* werde in wohl verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufbewahrt.

$^1/_3$-Basisch-Aluminiumacetat: $Al^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$, *Aluminium aceticum siccum*, resultirt, wie bereits erwähnt, beim Verdampfen von Aluminiumacetatlösung [auch durch Lösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd (vergleiche I. anorgan. Theil, Seite 851 und 852) in Essigsäure von 50 Proc. darstellbar] unterhalb 38° C. oder im Vacuum. Weissliche, durchscheinende Massen, die in Wasser, namentlich unter Zusatz von wenig Essigsäure, löslich sind.

Als *Aluminium acetico-tartaricum* wird ein von Athenstädt dargestelltes Doppelsalz von Aluminiumacetat und Aluminiumtartrat als Antisepticum angewendet. 5 Thle. $^1/_3$-Basisch-Aluminiumacetat werden zur Darstellung dieses Präparates mit Hülfe von 2 Thln. Weinsäure in Wasser gelöst, die Lösung zum dicken Syrup eingedampft, letzterer auf Tellern ausgestrichen und bei mässiger Wärme ausgetrocknet. Farblose, glänzende, durchscheinende, schwach nach Essigsäure riechende, amorphe Massen, die sich, frisch bereitet, leicht in Wasser zu einer sauer reagirenden, adstringirend schmeckenden Flüssigkeit lösen. Das längere Zeit aufbewahrte Präparat löst sich nicht mehr klar in Wasser auf. Nach Fresenius enthält das Präparat 23,67 Proc. Al^2O^3, 18,18 Proc. H^2O, 30,77 Proc. $(C^2H^3O)^2O$: Essigsäureanhydrid, und 27,17 Proc. $C^4H^4O^5$: Weinsäureanhydrid.

Uranoxydacetat: $(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 3H^2O$ oder $(CH^3—CO.O)^2[UO^2] + 3H^2O$ (Uraniacetat). Zur Darstellung des Uranoxydacetats erhitzt man zunächst Uranoxydnitrat so lange gelinde, als noch saure Dämpfe entweichen und löst alsdann das zurückbleibende, mit etwas basischem Uranoxydnitrat verunreinigte Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, in heisser 30 procentiger Essigsäure. Die so erzielte gelbe Lösung ist hierauf zu filtriren und zur Krystallisation einzudampfen, wobei das noch beigemengte Uranoxydnitrat in der Mutterlauge verbleibt.

Das Uranoxydacetat scheidet sich beim Abkühlen seiner verdünnten Lösung in gelben Quadratoctaëdern ab, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten: $(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 3H^2O$. Aus der heissen, concentrirten, namentlich sehr sauren Lösung scheidet sich das Salz auch mit 2 Molecülen Krystallwasser: $(C^2H^3O^2)^2[UO^2] + 2H^2O$, in gelben rhombischen Säulen aus.

Im Lichte und bei längerem Stehen, namentlich in der Wärme, erleidet die wässerige Lösung des Uranoxydacetats eine theilweise Zersetzung. Mit den essigsauren Salzen des Ammoniums, Kaliums, Natriums, Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums liefert das Uranoxydacetat krystallisirbare Doppelsalze.

Das Uranoxydacetat diente früher zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Kupferacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$ oder $(CH^3{-}CO.O)^2Cu + H^2O$.

Moleculargewicht: 199,2.

[In 100 Theilen, C: 24,09; H: 3,01; O: 32,13; Cu: 31,73; H^2O: 9,04] oder [$(C^2H^3O^2)^2Cu$: 90,96; H^2O: 9,04.]

Syn.: *Cuprum aceticum, Aerugo crystallisata*, neutrales essigsaures Kupfer, neutrales essigsaures Kupferoxyd, neutrales Kupferacetat, Cupriacetat, krystallisirter Grünspan.

Geschichtliches. Das neutrale Kupferacetat scheint zuerst von Basilius Valentinus (im 15. Jahrhundert) bereitet zu sein. Später erhielt dasselbe zur Verheimlichung der Bereitungsweise von den Fabrikanten den Namen „destillirter Grünspan“.

Das neutrale Kupferacetat wird erhalten durch Auflösen von Kupferoxyd, Kupferhydroxyd, Kupfercarbonat oder von Grünspan in verdünnter Essigsäure, sowie durch Wechselwirkung von Kupfersulfat mit Blei- oder Baryumacetat.

Darstellung. 1 Thl. fein zerriebener Grünspan werde mit 5 Thln. Wasser und 1 Thl. Essigsäure von 30 Proc. zum Kochen erhitzt und alsdann der Mischung so viel 30procentige Essigsäure zugesetzt, dass eine vollständige Lösung des basischen Salzes erfolgt. Hierauf filtrire man die Flüssigkeit und stelle sie zur Krystallisation bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge können, nach Zusatz von etwas 30procentiger Essigsäure, durch Eindampfen weitere Krystallisationen erzeugt werden. Auch durch Lösen von 2 Thln. Basisch-Kupfercarbonat in einem erwärmten Gemisch von 4 Thln. Essigsäure von 30 Proc. und 8 Thln. Wasser lässt sich das Kupferacetat gewinnen.

Eigenschaften. Das neutrale Kupferacetat krystallisirt in dunkelblaugrünen, monoklinen Krystallen vom specif. Gewicht 1,914. An der Luft verwittern dieselben oberflächlich und überziehen sich in Folge dessen mit einer blaugrünen pulverigen Schicht. Ueber Schwefelsäure verliert das Kupferacetat kaum an Gewicht; bei 100° giebt es sein Krystallwasser vollständig ab. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Kupferacetat in 14 bis 15 Thln., bei 100° in 5 Thln. Wasser zu einer blaugrünen, ekelhaft metallisch schmeckenden, giftigen Flüssigkeit. Auch in Alkohol ist das Salz löslich, namentlich bei Zusatz einer geringen Menge verdünnter Essigsäure.

Erhitzt man das Kupferacetat, so geht zwischen 240 und 260° C. kupferhaltige Essigsäure — früher Kupferspiritus genannt — über, während als Rückstand Basisch-Kupferacetat verbleibt. Bei etwas höherer Temperatur (270° C.) treten weisse Dämpfe auf, die sich in Gestalt lockerer, weisser Flocken

verdichten. Letztere bestehen aus Kupferoxydulacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cu^2$ (Cuproacetat). Ueber 300° C. findet vollständige Zersetzung des Kupferacetats statt, indem Aceton, Kohlensäureanhydrid und andere Gase entweichen, während ein Gemenge aus Kupfer, Kupferoxydul und Kohle als Rückstand bleibt.

Erhitzt man die Krystalle des Kupferacetats auf dem Platinbleche, so entzünden sich die entweichenden Dämpfe und verbrennen mit grüngesäumter Flamme.

Kocht man eine verdünnte Lösung des Kupferacetats längere Zeit, so entweicht Essigsäure und es scheiden sich allmälig hellblaue, mikroskopische Nadeln von Zweifach-basisch-Kupferacetat: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$ aus, welche schliesslich jedoch weiter in Kupferoxyd und Essigsäure zerlegt werden. Ist die wässerige Lösung des Kupferacetats nicht allzu stark verdünnt, so lässt sie sich im Wasserbade ohne merkliche Zersetzung, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, concentriren.

Setzt man eine gesättigte, etwas freie Essigsäure enthaltende wässerige Lösung des Kupferacetats der Einwirkung der Kälte aus, so findet eine Abscheidung grosser rhombischer Krystalle statt von der Farbe des Kupfervitriols, deren Zusammensetzung der Formel $(C^2H^3O^2)^2Cu + 5H^2O$ entspricht. Letzteres Salz besitzt jedoch nur eine geringe Beständigkeit, indem es schon bei 30 bis 35° C. unter Abgabe von Wasser zu einem feuchten Krystallpulver des gewöhnlichen Kupferacetats zerfällt.

Beim Verdunsten einer Lösung von Kupferacetat in alkoholischem Ammoniak resultiren violett gefärbte Krystalle von Kupferacetatammoniak: $(C^2H^3O^2)^2Cu + 2NH^3$.

Prüfung. Das neutrale Kupferacetat löse sich vollständig in überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung zu einer tiefblauen, auch bei längerem Stehen Nichts absetzenden Flüssigkeit auf: Eisen-, Aluminium-, Kalksalze —. Zur Constatirung der Abwesenheit von Zink-, Magnesium- und Alkalisalzen fälle man zunächst das Kupfer aus der wässerigen, 1 : 20 bereiteten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des zu prüfenden Salzes mit Schwefelwasserstoff aus und filtrire das abgeschiedene Schwefelkupfer ab. Das so gewonnene schwefelwasserstoffhaltige Filtrat erleide alsdann durch Zusatz von Ammoniak keine Veränderung: Eisen-, Zinksalz —, ebensowenig hinterlasse dasselbe einen wägbaren Verdampfungsrückstand: Magnesium-, Alkalisalze etc.

Die unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure bereitete wässerige Lösung des Kupferacetats (1 : 20) werde weder durch Salpetersäure enthaltende Silbernitratlösung: Chlormetalle —, noch durch Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, noch durch Vermischen mit dem drei- bis vierfachen Volum verdünnter Schwefelsäure: Blei — getrübt.

Anwendung. Das neutrale Kupferacetat findet unter dem Namen „destillirter Grünspan" Verwendung in der Färberei und Druckerei, sowie zur Herstellung von Kupferfarben. Eine verdünnte, schwach alkoholische Lösung des neutralen Kupferacetats dient bisweilen noch unter dem Namen „*Tinctura cupri acetici Rademacheri*" als Arzneimittel.

Tinctura cupri acetici Rademacheri.

Darstellung. 12 Thle. krystallisirten, reinen Kupfersulfats reibe man mit 15 Thln. krystallisirten Bleiacetats zu einem gleichmässigen Brei, erhitze letzteren mit 68 Thln. destillirten Wassers bis zum Kochen, lasse alsdann die Mischung erkalten und füge hierauf noch 52 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Procent zu:

$$[CuSO^4 + 5H^2O] + [(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O]$$
Kupfersulfat (249,2) — Bleiacetat (378,5)

$$= [(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O] + PbSO^4 + 7H^2O$$
Kupferacetat (199,2) — Bleisulfat — Wasser.

Nachdem die Flüssigkeit, unter zeitweiligem Umschütteln, vier Wochen gestanden hat, werde dieselbe filtrirt.

Die Rademacher'sche *Tinctura cupri acetici* ist eine blaugefärbte Flüssigkeit, welche, einschliesslich von etwas Kupfersulfat, der Theorie nach etwa 7,2 Proc. Kupferacetat: $(C^2H^3O^2)^2Cu + H^2O$, enthalten müsste, in Wirklichkeit davon aber weniger enthält, da bei der Bereitung und Aufbewahrung meist eine Abscheidung von unlöslichem, basisch essigsaurem Kupfer erfolgt, und so der Kupfergehalt zu einem sehr schwankenden wird.

In einfacherer Weise dürfte die *Tinctura cupri acetici* zu bereiten sein durch Auflösen einer genau normirten Menge neutralen Kupferacetats in einem Gemische von wenig 30procentiger Essigsäure mit Wasser und Alkohol von 90 bis 91 Proc. Nach Schacht geschieht die Bereitung der *Tinctura cupri acetici* durch Auflösung von 1 Thl. krystallisirten neutralen Kupferacetats in einem Gemische aus 1 Thl. 30procentiger Essigsäure und 55 Thln. Wasser, und Mischen dieser Lösung mit 23 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc.

Basisch-Kupferacetat.

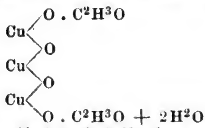
Das Kupferacetat liefert, ähnlich wie das Bleiacetat, mehrere basische Salze, welche zum Theil in dem sogenannten Grünspan enthalten sind, zum Theil daraus erzeugt werden können. Solche basisch essigsaure Kupfersalze entstehen beim Auflösen von Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd oder Kupfercarbonat in einer zur Neutralisation ungenügenden Essigsäuremenge. Sie werden ferner gebildet bei Berührung von Kupfer mit Essigsäure unter Zutritt der Luft, sowie beim Auflösen von Kupferhydroxyd in der wässerigen Lösung des neutralen Kupferacetats.

Von den basisch essigsauren Kupfersalzen sind näher bekannt:

$2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O$: Halb-basisch-Kupferacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O$: Einfach-basisch-Kupferacetat,
$(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O$: Zweifach-basisch-Kupferacetat.

Von diesen drei basischen Salzen ist das Halb-basisch-Kupferacetat wahrscheinlich nur eine Molecularverbindung gleicher Molecüle neutralen Kupferacetats und Einfach-basisch-Kupferacetats: $[(C^2H^3O^2)^2Cu] + [(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$. Die Constitution der anderen beiden Salze dürfte die folgende sein:

$$Cu<^{O\,.\,C^2H^3O}_{OH} + 2\tfrac{1}{2}H^2O$$
Einfach-basisch-Kupferacetat


Zweifach-basisch-Kupferacetat.

Das **Einfach-basisch-Kupferacetat** oder **Halb-essigsaure Kupfer**: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, bildet den hauptsächlichsten Bestandtheil des **blauen Grünspans**, wogegen der **grüne Grünspan** aus einem Gemenge von **Zweifach-basisch-Kupferacetat** (**Drittel-essigsaurem Kupfer**): $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$ mit **Halb-basisch-Kupferacetat**: $[2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, besteht.

Grünspan.

Syn.: *Aerugo, Viride aeris, Cuprum subaceticum, Cuprum aceticum basicum*, Spangrün, basisches Kupferacetat.

Geschichtliches. Der Grünspan wurde bereits im Alterthum durch Zusammenbringen von Kupfer mit Weintrestern bereitet und theils zu arzneilichen Zwecken, theils als Farbe verwendet. Die Fabrikation des Grünspans in Montpellier datirt erst aus dem Anfange des 15. Jahrhunderts; seit dieser Zeit sind die Bezeichnungen „Grünspan und Spangrün", abgeleitet vielleicht von Spanischgrün, im Gebrauche.

Der Grünspan kommt im Handel in zwei, durch Farbe und Zusammensetzung verschiedenen Sorten vor, nämlich als blauer und als grüner Grünspan.

a) Blauer Grünspan.

Darstellung. Der blaue oder französische Grünspan wird hauptsächlich in der Umgegend von Montpellier bereitet, indem man Weintrester zunächst einige Tage sich selbst überlässt, um den darin enthaltenen Zucker durch die vorhandenen Fermente in Alkohol und diesen in Essigsäure überzuführen, und diese Trester alsdann mit Kupferblechen, welche mit Grünspanlösung bestrichen und wieder getrocknet sind, in innige Berührung bringt. Hat sich auf den Kupferblechen eine hinreichend starke Grünspanschicht gebildet, so kratzt man dieselbe ab, knetet den Grünspan mit wenig Wasser, formt die Masse in Würfel oder Kugeln und lässt letztere an der Luft trocknen. Die von Grünspan befreiten Kupferbleche dienen dann von Neuem zu dem gleichen Zwecke. Der blaue Grünspan kommt aus Montpellier in Kugeln ohne Umhüllung und in kugligen Ballen in Ledersäcken in den Handel.

Eigenschaften. Der blaue Grünspan enthält, wie bereits oben erwähnt, als Hauptbestandtheil Einfach-basisch-Kupferacetat: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O]$, neben kleinen Mengen anderer basischer Kupferacetate. Das Einfach-basisch-Kupferacetat bildet blaue Krystallschuppen oder Nadeln, welche zum Theil sich durch einen gewissen Glanz auszeichnen. Bei längerem Liegen an der Luft, schneller beim Erhitzen auf 60° C., verwittern die blauen Krystalle und nehmen in Folge dessen eine grüne Farbe an.

Rührt man den fein zertheilten blauen Grünspan mit wenig kaltem oder mässig erwärmtem Wasser an, so schwillt er zunächst durch Aufnahme von Wasser beträchtlich auf und zerfällt alsdann allmälig in ein blaues, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver von Zweifach-basisch-Kupferacetat, während Halb-basisch-Kupferacetat mit blaugrüner Farbe in Lösung geht:

$$3[(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O] = [(C^2H^3O^2)^2Cu + 2CuO + 2H^2O]$$

Einfach-basisch-Kupferacetat — Zweifach-basisch-Kupferacetat

$$+ [2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6H^2O] + 10H^2O$$

Halb-basisch-Kupferacetat — Wasser.

Das Zweifach-basisch-Kupferacetat entsteht auch, wie bereits oben erwähnt, bei längerem Kochen der wässerigen Lösung des neutralen Kupferacetats, sowie beim Digeriren der Lösung des letzteren mit Kupferhydroxyd. Dasselbe wird ferner gebildet, wenn man die heisse wässerige Lösung des neutralen Kupferacetats mit so viel Ammoniakflüssigkeit vermischt, bis der entstehende Niederschlag beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich dann die Verbindung als voluminöser, blauer Niederschlag aus.

Kocht man das Zweifach-basisch-Kupferacetat mit Wasser, so giebt es allmälig den gesammten Gehalt an Essigsäure ab und verwandelt sich in braunschwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$. Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man den fein zertheilten Grünspan direct mit Wasser längere Zeit kocht.

Verdunstet man die blaugrüne Lösung, welche man bei der Behandlung des blauen Grünspans mit kaltem oder mässig erwärmtem Wasser erhält, bei möglichst niedriger Temperatur, so bleibt das gelöste Halb-basisch-Kupferacetat als blaugrüne, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehende Schuppen zurück. Beim Kochen dieser Lösung wird jedoch auch letzteres Salz in Essigsäure und braunschwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$, zerlegt.

b) Grüner Grünspan.

Darstellung. Der grüne oder schwedische Grünspan wird in Schweden dargestellt, indem man Kupferplatten mit Zeuglappen schichtet, die mit Essig getränkt sind. Ein Präparat von gleicher Farbe und Zusammensetzung wird auch in Grenoble durch Besprengen von Kupferplatten mit erwärmtem Essig gewonnen.

Eigenschaften. Der grüne Grünspan besteht aus einem Gemenge von wenig Zweifach-basisch-Kupferacetat: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + 2\,CuO + 2\,H^2O]$, mit viel Halb-basisch-Kupferacetat: $[2(C^2H^3O^2)^2Cu + CuO + 6\,H^2O]$. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser kann der grüne Grünspan in diese beiden Gemengtheile zerlegt werden, indem hierbei das Zweifach-basisch-Kupferacetat als ein blaues Pulver ungelöst bleibt, während das Halb-basisch-Kupferacetat mit blaugrüner Farbe in Lösung geht und durch vorsichtiges Verdunsten hieraus gewonnen werden kann (vergl. oben).

Durch längeres Kochen mit Wasser erleidet auch der grüne Grünspan eine vollständige Zersetzung in Essigsäure und braunschwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$.

Durch Erhitzen in einem trockenen Reagensglase erleidet der blaue und der grüne Grünspan eine ähnliche Zersetzung, wie das neutrale Kupferacetat (siehe dort).

In Wasser lösen sich beide Grünspansorten nur theilweise auf, indem nur das bereits vorhandene (grüner Grünspan) oder in Folge der Einwirkung des Wassers erst gebildete (blauer Grünspan) Halb-basisch-Kupferacetat mit blaugrüner Farbe in Lösung geht. Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und verschiedene andere Säuren lösen den Grünspan, namentlich in der Wärme, leicht auf. Auch in überschüssigem Ammoniak und in Ammoniumcarbonatlösung löst sich derselbe, bis auf die mechanischen Verunreinigungen, auf.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Grünspans ergiebt sich zunächst durch die gleichmässig grüne oder blaugrüne Farbe, sowie ferner durch die möglichst vollständige Löslichkeit, einestheils in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, anderentheils in überschüssigem Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Der hierbei verbleibende Rückstand betrage nicht mehr als 5 Proc.

Anwendung. Der blaue und der grüne Grünspan dienen als Malerfarbe, in der Färberei und Druckerei von Zeugen, sowie zur Herstellung von neutralem Kupferacetat, von Schweinfurter Grün und von anderen Kupferfarben.

Doppelsalze des Kupferacetats.

Das Kupferacetat vereinigt sich mit dem Kalium-, Ammonium- und Calciumacetat beim Vermischen der betreffenden Salzlösungen und Eindampfen

des Gemenges zu gut krystallisirenden Doppelverbindungen. Das Kupfer-Calciumacetat: $[(C^2H^3O^2)^2Cu + (C^2H^3O^2)^2Ca + 6H^2O]$, bildet z. B. schön blaue, durchsichtige, quadratische Krystalle. Zu diesen Doppelsalzen gehört auch das durch seine schön grüne Farbe, aber auch gleichzeitig durch seine Giftigkeit ausgezeichnete Schweinfurter Grün.

Schweinfurter Grün.

Syn.: Neuwiedergrün, Wienergrün, Kaisergrün, Papageigrün, Giftgrün etc.

Die Zusammensetzung und Darstellung des Schweinfurter Grüns war ursprünglich Fabrikgeheimniss, bis Liebig und später Braconnot die Bereitung desselben veröffentlichten. Das Schweinfurter Grün ist zu betrachten als eine Doppelverbindung von essigsaurem und metarsenigsaurem Kupfer, dessen Zusammensetzung meist der Formel: $(C^2H^3O^2)^2Cu + 3Cu(AsO^2)^2$ oder $\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\(AsO^2)^3\end{matrix}\right\}Cu^2$ entspricht.

Darstellung. Das Schweinfurter Grün wird technisch gewonnen durch Kochen von fein gemahlenem Grünspan mit Arsenigsäureanhydrid und Essig, oder durch Kochen der wässerigen Lösung von neutralem Kupferacetat (aus Kupfersulfat- und Natrium- oder Calciumacetatlösung bereitet) mit Arsenigsäureanhydrid. Häufig geschieht die Bereitung des Schweinfurter Grüns auch in der Weise, dass man zunächst arsenigsaures Kupfer durch Wechselwirkung von Kupfersulfat und arsenigsaurem Natrium bereitet und dieses alsdann mit Essig kocht.

Das Schweinfurter Grün ist ein krystallinisches, smaragdgrünes, licht- und luftbeständiges, in Wasser unlösliches, stark giftiges Pulver, welches bei längerem Kochen mit Wasser, unter Verlust von Essigsäure, sich braun färbt.

Ueber den Nachweis des Schweinfurter Grüns in Farben etc. siehe I. anorgan. Theil, S. 371.

Quecksilberoxydulacetat: $(C^2H^3O^2)^2Hg^2$ oder $(CH^3—CO.O)^2Hg^2$.

Moleculargewicht: 518.

(In 100 Theilen, C: 9,27; H: 1,16; O: 12,35; Hg: 77,22.)

Syn.: *Hydrargyrum aceticum oxydulatum, Hydrargyrum aceticum*, essigsaures Quecksilberoxydul, Mercuroacetat.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxydulacetat wurde zuerst von Proust (1804) im reinen Zustande dargestellt und von dem entsprechenden Quecksilberoxydsalze unterschieden.

Darstellung. 20 Thle. *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* (siehe I. anorgan. Theil, S. 978) werden unter Umrühren, bei Abschluss des Lichtes, in eine kalte, filtrirte Lösung von 1,5 Thln. chlorfreien krystallisirten Natriumacetats in 5 Thln. Wasser gegossen:

$$\underset{(560)}{[Hg^2(NO^3)^2+2H^2O]} + 2\underset{(272)}{[C^2H^3NaO^2+3H^2O]}$$
$$= \underset{(518)}{(C^2H^3O^2)^2Hg^2} + 2NaNO^3 + 8H^2O.$$

Nachdem die Mischung 12 bis 24 Stunden an einem dunklen, kühlen Orte gestanden hat, sammele man den Niederschlag auf einem Filter und wasche ihn, nach dem vollständigen Abtropfen, mit kleinen Quantitäten kalten Wassers,

schliesslich mit Alkohol aus, bis einige Tropfen des Filtrates bei der Verdunstung auf dem Platinbleche keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hinterlassen. Schliesslich werde der Niederschlag ohne Anwendung von Wärme im Dunkeln getrocknet.

Die Ausbeute an trockenem Salze wird aus 20 Thln. *Liquor hydrargyri nitrici oxydul.* = 2 Thln. $[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]$, etwa 1,7 Thle. (theoretisch 1,85 Thle.) betragen.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydulacetat bildet weisse, glänzende, sich fettig anfühlende, geruchlose, schwach metallisch schmeckende Blättchen, welche, namentlich im feuchten Zustande, sich am Lichte und beim Erwärmen grau färben. In kaltem Wasser löst sich das Salz nur im Verhältnisse von 1:300; in Alkohol und in Aether ist dasselbe unlöslich. Beim Kochen mit Wasser geht das Quecksilberoxydulacetat, unter Abscheidung von Quecksilber, in Quecksilberoxydacetat über.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Quecksilberoxydulacetats giebt sich zu erkennen durch die weisse Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die Abwesenheit von mehr als Spuren Quecksilberoxydsalzes.

Zum Nachweise von Quecksilberoxydsalz verreibe man 1 Thl. des zu prüfenden Präparates mit 1 Thl. Chlornatrium und 10 Thln. Wasser, filtrire nach dem Absetzen und prüfe das Filtrat mit starkem Schwefelwasserstoffwasser. Es trete hierbei keine, oder doch nur eine geringe dunkle Färbung ein.

$$(C^2H^3O^2)^2Hg^2 + 2NaCl = Hg^2Cl^2 + 2C^2H^3NaO^2$$
$$(C^2H^3O^2)^2Hg + 2NaCl = HgCl^2 + 2C^2H^3NaO^2.$$

Das Quecksilberoxydulacetat werde in geschwärzten, gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Dasselbe findet nur eine beschränkte Anwendung als äusserliches Arzneimittel.

Quecksilberoxydacetat: $(C^2H^3O^2)^2Hg$ oder $(CH^3{-}CO.O)^2Hg$ (Mercuriacetat), wird erhalten durch Lösen von 1 Thl. Quecksilberoxyd in 2 Thln. 30 procentiger Essigsäure:

$$\underset{(216)}{HgO} + \underset{(120=400 \text{ v. } 30 \text{ Proc.})}{2C^2H^4O^2} = \underset{(318)}{(C^2H^3O^2)^2Hg} + H^2O.$$

Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in glänzenden, tafelförmigen, metallisch schmeckenden Krystallen aus, welche sich in 4 Thln. Wasser von 10° mit saurer Reaction lösen. Auch in Alkohol und in Aether ist das Salz löslich. Bei längerem Stehen an der Luft überziehen sich die Krystalle des Quecksilberoxydacetats mit einer gelben Schicht eines basischen Salzes. Mit frisch gefälltem Schwefelquecksilber vereinigt sich das Quecksilberoxydacetat in der Wärme zu einem Doppelsalze: $(C^2H^3O^2)^2Hg + HgS$, welches aus der Lösung durch Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt wird.

Silberacetat: $C^2H^3AgO^2$ oder $CH^3{-}CO.OAg$, entsteht als ein weisser, krystallinischer Niederschlag, beim Vermischen einer Lösung von 17 Thln. Silbernitrats in 50 Thln. Wasser mit einer Lösung von 14 Thln. chlorfreien, krystallisirten Natriumacetats in 50 Thln. Wasser. Nachdem man die Mischung, geschützt vor Licht, einige Zeit der Ruhe überlassen, filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kleinen Mengen Wassers aus und krystallisirt ihn schliesslich aus kochendem Wasser um.

Das Silberacetat bildet dünne, glänzende, metallisch schmeckende Nadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich in 108 Thln. Wasser lösen. Beim Erhitzen verbleibt, unter Entwickelung von Essigsäure und von gasförmigen Producten, glänzend weisses metallisches Silber.

Halogensubstitutionsproducte der Essigsäure.

Bei geeigneter Einwirkung von Chlor auf Essigsäure werden in derselben allmälig ein, zwei und drei Atome Wasserstoff durch Chlor ersetzt und hierdurch Mono-, Di- und Trichloressigsäure gebildet:

CH^3	CH^2Cl	$CHCl^2$	CCl^3
|	|	|	|
CO.OH	CO.OH	CO.OH	CO.OH
Essigsäure	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure.

Diesen drei chlorirten Essigsäuren entsprechen drei bromirte Essigsäuren, eine Mono-, Di- und Tribromessigsäure, sowie drei jodirte Essigsäuren, eine Mono-, Di- und Trijodessigsäure.

Monochloressigsäure: $C^2H^3ClO^2$ oder $CH^2Cl—CO.OH$.

Moleculargewicht: 94,5.

(In 100 Thln., C: 25,40; H: 3,17; Cl: 37,57; O: 33,86.)

Syn.: *Acidum monochloraceticum*, *Acidum chloraceticum*.

Geschichtliches. Die Monochloressigsäure ist von Leblanc (1841) entdeckt, jedoch erst von R. Hoffmann (1857) rein dargestellt und näher untersucht worden.

Darstellung. a) Auf die Oberfläche von reiner Essigsäure, welche in einer tubulirten, mit aufrecht gerichtetem Kühler versehenen Retorte im Sandbade bis nahe zum Sieden erhitzt wird (Fig. 37), leitet man im directen Sonnenlichte trockenes Chlor in der Weise ein, dass der obere Theil der Retorte immer gefärbt erscheint und noch etwas Chlor durch den Kühler entweicht. Nach beendeter Einwirkung (Gewichtszunahme um mehr als die Hälfte), wozu nach R. Hoffmann im directen Sonnenlichte bei Anwendung von 250 bis 500 g etwa 15 Stunden erforderlich sind, verjagt man das überschüssige Chlor durch Erwärmen und unterwirft alsdann die Masse der Destillation. Bis 130° C. geht hierbei nur Essigsäure, über 190° C. Dichloressigsäure etc. über. Aus dem zwischen 130 und 190° Uebergegangenen wird alsdann durch wiederholte Rectification das zwischen 180 und 188° Siedende isolirt, welches nach dem Erkalten entweder sofort oder nach einiger Zeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Nach dem Pressen zwischen Fliesspapier kann letztere alsdann einer nochmaligen Rectification, bei der nur das zwischen 185 bis 187° Uebergehende aufgefangen wird, unterworfen, oder die Masse aus heissem Steinkohlenbenzol umkrystallisirt werden.

Das unter 180° C. Uebergehende kann alsdann von Neuem der Einwirkung von Chlor unterworfen werden.

Die Einwirkung des Chlors auf Essigsäure wird, in Ermangelung von Sonnenlicht, wesentlich beschleunigt durch einen Zusatz von Jod. Zu diesem Zwecke leitet man auf die Oberfläche einer Mischung von $^1/_2$ Liter käuflichen Eisessigs (95 bis 96 Proc. $C^2H^4O^2$) und 40 bis 60 g Jod, welche sich in einer aufwärts gerichteten, langhalsigen Retorte befindet, bei gewöhnlicher Temperatur während einiger Tage einen mässigen Strom trockenen Chlorgases. Hierbei bildet sich zunächst Chlorjod, welches sich alsdann mit der Essigsäure zu Monochloressigsäure und Jodwasserstoff umsetzt. Letzterer wird durch

Chlor in Chlorwasserstoff und Chlorjod wieder umgewandelt, welches alsdann von Neuem auf die Essigsäure einwirkt.

Nach beendeter Einwirkung erhitzt man das Product am Rückflusskühler (s. Fig. 22, S. 148) zum Sieden und erhält es darin so lange, bis Dämpfe von freiem Jod auftreten. Man lässt alsdann erkalten, decantirt die Säure vom ausgeschiedenen Jod und reinigt dieselbe, wie oben erörtert.

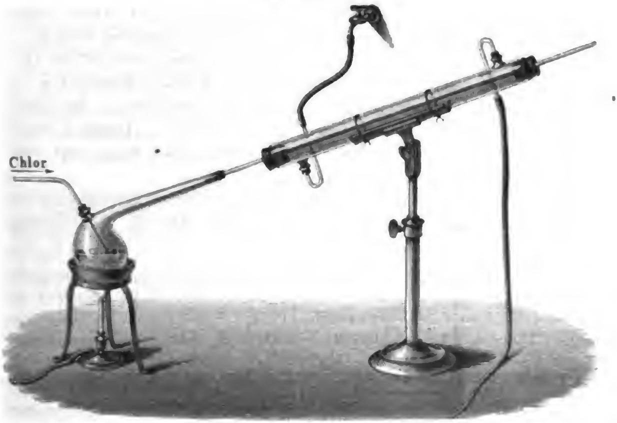
Obschon bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure der Process im Wesentlichen sich nach der Gleichung:

$$C^2H^4O^2 + 2Cl = C^2H^3ClO^2 + HCl$$

vollzieht, so werden hierbei doch stets kleinere Mengen von Di- und Trichloressigsäure gebildet, die nur durch wiederholte Rectification und Umkrystallisation des Reactionsproductes zu beseitigen sind.

Auch durch Einleiten von Chlor in eine am Rückflusskühler siedende Mischung von 1 Thl. Schwefel und 10 Thln. Eisessig und darauffolgende

Fig. 37.



wiederholte Rectification des Reactionsproductes, lässt sich Monochloressigsäure leicht gewinnen.

b) Die Monochloressigsäure lässt sich auch leicht darstellen durch Einwirkung von trockenem Chlor auf ein Gemisch von 6 Thln. reiner Essigsäure und 7 Thln. Acetylchlorid, welches man in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte gelinde erwärmt. Hat die Masse etwas mehr als die Hälfte an Gewicht zugenommen, so unterwirft man dieselbe der Destillation und fängt hierbei das von 180 bis 188° C. Destillirende gesondert auf. Durch nochmalige Rectification, bezüglich durch Umkrystallisiren, kann letzteres dann leicht weiter gereinigt werden.

Bei letzterer Bereitungsweise wird zunächst durch Wechselwirkung von Essigsäure und Acetylchlorid Essigsäureanhydrid: $(C^2H^3O)^2O$, gebildet, welches dann durch die Einwirkung des Chlors in Monochloressigsäure und Acetylchlorid: $C^2H^3O \cdot Cl$, gespalten wird:

$$a)\quad C^2H^4O^2 + C^2H^3O\,.\,Cl = HCl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$$

$$b)\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + 2\,Cl = C^2H^3ClO^2 + C^2H^3O\,.\,Cl.$$

Vorstehende Bereitungsweise lässt sich auch derartig abändern, dass man direct Essigsäureanhydrid in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf 100° C. erwärmt, dann trockenes Chlor einleitet und allmälig Essigsäure zutropfen lässt:

$$a)\quad \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O + 2Cl = C^2H^3ClO^2 + C^2H^3O\,.\,Cl$$

$$b)\quad C^2H^3O\,.\,Cl + C^2H^4O^2 = HCl + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O.$$

Eigenschaften. Die Monochloressigsäure bildet beim Erstarren eine aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse; aus Benzol oder aus Eisessig umkrystallisirt grosse, wasserhelle rhombische Tafeln. In der Kälte ist die Monochloressigsäure fast geruchlos, in der Wärme dagegen entwickelt sie einen erstickenden, zu Thränen reizenden Geruch. Sie schmilzt bei 62,5° bis 63,2° C., siedet ohne Zersetzung bei 185 bis 187° C. und besitzt bei 73° C. ein specif. Gewicht von 1,3947 (Wasser von 73° C. = 1). Die wieder erstarrte Monochloressigsäure schmilzt bei erneuter Bestimmung des Schmelzpunktes bei 52 bis 52,5° C. Durch 4stündiges Erhitzen der Monochloressigsäure im geschlossenen Rohre auf 300° C. zerfällt sie in Chlormethyl: CH^3Cl und CO^2.

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Monochloressigsäure leicht löslich. An feuchter Luft zerfliesst dieselbe. Auf die Haut gebracht, wirkt sie stark ätzend und blasenziehend.

Durch weitere Einwirkung von Chlor, namentlich im Sonnenlichte oder bei Gegenwart von Jod, wird die Monochloressigsäure in Di- und Trichloressigsäure (siehe unten) verwandelt. Phosphorpentachlorid dagegen erzeugt daraus Chloracetylchlorid: $CH^2Cl—COCl$, eine farblose, stechend riechende, bei 105° C. siedende Flüssigkeit, vom specif. Gewichte 1,495 bei 0°.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird die Monochloressigsäure vollständig in Glycolsäure: $CH^2<^{OH}_{CO\,.\,OH}$, übergeführt (siehe dort). Schneller wird diese Zersetzung noch bewirkt durch Kochen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge. Kocht man die wässerige Lösung der Monochloressigsäure mit den Hydroxyden zweiwerthiger Metalle, z. B. des Calciums, Baryums, Bleies etc., so wird neben Glycolsäure die zweibasische Diglycolsäure: $O<^{CH^2—CO\,.\,OH}_{CH^2—CO\,.\,OH}$, gebildet, welche in farblosen, leicht löslichen, bei 148° C. schmelzenden, rhombischen Prismen krystallisirt.

Kaliumsulfhydrat führt die Monochloressigsäure in Thioglycolsäure: $CH^2<^{SH}_{CO\,.\,OH}$, eine farblose, schwach riechende, ölige Masse, über. Kaliummethylat und Kaliumäthylat verwandeln die Monochloressigsäure in Methylglycolsäure: $CH^2\left\{\begin{matrix}O\,.\,CH^3\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$, bezüglich Aethylgycolsäure: $CH^2<^{O\,.\,C^2H^5}_{CO\,.\,OH}$, welche beide dicke, stark saure, unter theilweiser Zersetzung flüchtige Flüssigkeiten bilden.

Wässeriges oder alkoholisches Ammoniak verwandelt beim Kochen die Monochloressigsäure in Amidoessigsäure: $CH^2<\substack{NH^2\\CO.OH}$ (Glycocoll, siehe dort). Neben dieser Verbindung entstehen hierbei jedoch gleichzeitig Diglycolamidsäure: $NH<\substack{CH^2-CO.OH\\CH^2-CO.OH}$, und Triglycolamidsäure: $N(CH^2-CO.OH)^3$, welche beide prismatische, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether nahezu unlösliche Krystalle bilden.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Monochloressigsäure resultirt Cyanessigsäure: $CH^2<\substack{CN\\CO.OH}$, welche sich in farblosen, leicht löslichen, nicht unzersetzt flüchtigen, bei 65° C. schmelzenden Krystallen abscheidet. Schwefelcyankalium erzeugt die ölige, leicht polymerisirende Schwefelcyanessigsäure: $CH^2<\substack{SCN\\CO.OH}$ (Rhodanessigsäure).

Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird die Monochloressigsäure wieder in Essigsäure zurück verwandelt.

Anwendung. Die Monochloressigsäure findet als Aetzmittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit der Monochloressigsäure ergiebt sich durch das Aeussere, die vollständige Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, den Siedepunkt und das Nichtgetrübtwerden der verdünnten, wässerigen Lösung durch Salpetersäure enthaltende salpetersaure Silberlösung.

Die Monochloressigsäure werde in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Die Salze der Monochloressigsäure werden in ähnlicher Weise, wie die der Essigsäure dargestellt, jedoch ist bei ihrer Bereitung ein Ueberschuss an Base und eine Erhöhung der Temperatur möglichst zu vermeiden, da sonst leicht eine Umwandlung in Glycolsäure stattfindet. Die Salze der Monochloressigsäure sind meist leicht in Wasser löslich und krystallisirbar. Werden dieselben im trockenen Zustande erhitzt, so entsteht neben Chlormetall Glycolsäureanhydrid: $\left[O<\substack{CH^2\\|\\CO}\right]^2$ (Glycolid).

Das monochloressigsaure Kalium: $CH^2Cl-CO.OK + 1\frac{1}{2}H^2O$, bildet luftbeständige, farblose Blättchen; die entsprechenden Natrium- und Ammoniumsalze sind ihrer grossen Löslichkeit und Zersetzbarkeit wegen kaum krystallisirbar. Das monochloressigsaure Baryum: $(CH^2Cl-CO.O)^2Ba + 2H^2O$, krystallisirt in rhombischen Prismen; das monochloressigsaure Silber: $CH^2Cl-CO.OAg$, in schwer löslichen Schuppen.

Dichloressigsäure: $CHCl^2-CO.OH$, entsteht durch weitere Chlorirung der Monochloressigsäure, sowie bei der Einwirkung von Cyankalium oder von Ferrocyankalium auf Chloralhydrat (siehe S. 296). Die Dichloressigsäure ist ein farbloses, stark ätzendes, bei 0° noch flüssiges Liquidum, vom specif. Gewichte 1,52 bei 15° C. Durch starkes Abkühlen kann sie zum Erstarren gebracht werden. Sie siedet bei 189 bis 191° C. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge geht die Dichloressigsäure in Glyoxylsäure: $\substack{COH\\|\\CO.OH}$, über (siehe dort). Durch 4stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 300° C. zerfällt sie in CO^2 und Methylenchlorid: CH^2Cl^2.

Trichloressigsäure: $CCl^3—CO.OH$.

Moleculargewicht: 163,5.

(In 100 Thln., C: 14,68; H: 0,61; Cl: 65,14; O: 19,57.)

Syn.: *Acidum trichloracceticum.*

Darstellung. Die Trichloressigsäure ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure. Am bequemsten wird sie erhalten durch Oxydation ihres Aldehyds, des Chlorals, oder des Chloralhydrats mit rauchender Salpetersäure. Man schmilzt zu diesem Zwecke 165,5 g Chloralhydrat, setzt bei 58° C. 63 g rauchende Salpetersäure zu und überlässt die Mischung in einem bedeckten Gefässe sich selbst. Nachdem die nach einiger Zeit eintretende Entwickelung rother Dämpfe nachgelassen hat, bringt man die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte und erhitzt mit eingesenktem Thermometer. Bis 123° geht dann Salpetersäure, zwischen 123 und 190° Salpetersäure mit etwas Trichloressigsäure und über 190° schliesslich reine Trichloressigsäure über, die beim Abkühlen der Vorlage erstarrt (Clermont).

Die Trichloressigsäure bildet farblose, zerfliessliche, stark ätzende, rhomboëdrische Krystalle von schwach stechendem Geruche, welche bei 55° C. schmelzen und bei 195° C. sieden. In Wasser ist die Trichloressigsäure leicht löslich, ebenso auch, unter theilweiser Umwandlung in Trichloressigsäure-Aethyläther, in Alkohol und auch in Aether.

Durch Behandlung mit Kalium- oder Natriumamalgam geht die Trichloressigsäure in wässeriger Lösung in Essigsäure über. Beim Kochen mit Natriumcarbonatlösung zerfällt sie allmälig in CO^2 und Chloroform, beim Kochen mit Kalilauge wird Kaliumcarbonat und Chloroform gebildet, wobei letzteres jedoch leicht eine weitere Zerlegung erleidet (siehe S. 143). Ammoniakflüssigkeit wirkt in ähnlicher Weise. Auf 300° C. im geschlossenen Rohre erhitzt, zerfällt Trichloressigsäure in Trichloracetylchlorid: $CCl^3—COCl$ (Siedep. 164° C.), CO^2, CO und HCl.

Die Trichloressigsäure dient als Aetzmittel.

Prüfung. Die Reinheit der Trichloressigsäure ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die vollständige Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt (55° C.), den Siedepunkt (195° C.) und die klare Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung (1 : 10) werde durch wenig Silbernitrat nicht mehr als schwach opalisirend getrübt.

Zur Prüfung auf Monochloressigsäure wäge man etwa 1 g der zuvor über Schwefelsäure getrockneten Trichloressigsäure im Wägeglas genau ab, löse sie in Wasser und titrire diese Lösung mit Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,1635 g $C^2HCl^3O^2$. Da von der Monochloressigsäure 0,0945 g bereits 1 ccm Normal-Kalilauge sättigen, so würde bei einem Gehalt an dieser Säure der Verbrauch an Normal-Kalilauge höher sein, als bei der Titration von reiner Trichloressigsäure.

Die Bromsubstitutionsproducte der Essigsäure entstehen in ähnlicher Weise, wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

Monobromessigsäure: $CH^2Br—CO.OH$, entsteht durch Erhitzen gleicher Molecüle Brom und Essigsäure in zugeschmolzenen, starkwandigen

Glasröhren während einiger Stunden auf 120 bis 130° C. Nach Entfernung des gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffs durch einen trockenen Luftstrom wird die Masse destillirt und das zwischen 200 und 210° C. Uebergehende gesondert. Bequemer lässt sich die Monobromessigsäure durch Erhitzen äquivalenter Mengen Eisessig und Brom mit etwas Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler oder durch tropfenweises Eintragen einer berechneten Menge Brom (2 Atome auf 1 Mol. Essigsäure) in ein am Rückflusskühler siedendes Gemisch aus 5 Thln. Schwefel und 100 Thln. Eisessig, und darauffolgende wiederholte Rectification des Reactionsproductes erhalten.

Die Monobromessigsäure bildet farblose, stark ätzende, zerfliessliche Rhomboëder, welche bei 50 bis 51° C. schmelzen. Sie siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 208° C.

Dibromessigsäure: $CHBr^2—CO.OH$, entsteht in kleiner Menge neben Monobromessigsäure bei der Einwirkung von Brom auf Essigsäure. Sie wird ferner, entsprechend der Dichloressigsäure (siehe S. 296), gebildet bei der Einwirkung von Cyankalium auf Bromal oder Bromalhydrat. Am bequemsten wird Dibromessigsäure erhalten bei der Einwirkung von etwas mehr als 4 Atomen Brom auf 1 Mol. Essigsäure, bei Gegenwart von Schwefel (siehe Monobromessigsäure). Farblose, krystallinische, zwischen 45 und 50° C. schmelzende, bei 232 bis 234° C. siedende Masse.

Tribromessigsäure: $CBr^3—CO.OH$, entsteht bei der Oxydation des Bromals mit rauchender Salpetersäure. Krystallinische, bei 130° C. schmelzende und bei 245° C. unter theilweiser Zersetzung siedende Masse.

Von den Jodsubstitutionsproducten der Essigsäure ist eine Mono-, Di- und eine Trijodessigsäure bekannt. Dieselben entstehen nicht bei directer Einwirkung von Jod auf Essigsäure; Mono- und Dijodessigsäure werden durch Zerlegung ihrer Aethyläther erhalten, welche durch Erhitzen von fein gepulvertem Jodkalium mit Mono-, bezüglich Dichloressigsäure-Aethyläther gebildet werden.

Zur Darstellung der Trijodessigsäure trägt man 5 g Malonsäure in eine siedende Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser ein und erhitzt bis zum Eintritt einer lebhaften CO^2-entwickelung. Aus der rasch abgekühlten Flüssigkeit scheidet sich nach zwei bis drei Tagen die Trijodessigsäure ab.

Monojodessigsäure: $CH^2J—CO.OH$, bildet farblose, luftbeständige, bei 82° C. schmelzende, rhombische Tafeln; Dijodessigsäure: $CHJ^2—CO.OH$, grosse, undurchsichtige, gelbe, bei 110° C. schmelzende, nicht ätzende Rhomboëder; Trijodessigsäure: $CJ^3—CO.OH$, tief gelbe, bei 150° C. schmelzende, glänzende Blättchen.

Ammoniakderivate der Essigsäure.

Ein Atom Wasserstoff der Essigsäure kann auf dem Wege der Substitution auch leicht durch den elektropositiven Ammoniakrest: NH^2, „die Amidogruppe“, ersetzt werden. Die hierdurch entstehende Verbindung, die Amidoessigsäure: $CH^2<{NH^2 \atop CO.OH}$ *), besitzt ein hervorragendes physiologisches Interesse, da sie mit zahlreichen Ausscheidungsproducten des Thierkörpers in naher Beziehung steht.

---

*) Vielleicht kommt der Amidoessigsäure die Formel $\begin{array}{l} CH^2.NH^3 \\ | \quad\quad | \\ CO—O \end{array}$ zu.

Amidoessigsäure: $CH^2<^{NH^2}_{CO\,.\,OH}$ (Glycocoll, Glycin, Leimsüss, Leimzucker), kommt in geringer Menge im Muskelgewebe einer essbaren Muschel, *Pecten irradians*, vor. Dieselbe entsteht durch Zersetzung verschiedener thierischer Substanzen mittelst Mineralsäuren oder Aetzalkalien, z. B. des Knochenleimes (daher der Name Leimsüss oder Glycocoll), der im Harne der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure und der in der Galle befindlichen Glycocholsäure. Auch beim Erhitzen von Harnsäure mit Jodwasserstoffsäure oder von Xanthin mit Chlorwasserstoffsäure wird Glycocoll gebildet. Künstlich wird die Amidoessigsäure erhalten durch Einleiten von Dicyan in siedende Jodwasserstoffsäure, sowie durch Erwärmen von Monochloressigsäure mit Ammoniumcarbonat oder mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO\,.\,OH \end{matrix} + 2NH^3 = \begin{matrix} CH^2\,.\,NH^2 \\ | \\ CO\,.\,OH \end{matrix} + NH^4Cl.$$

Um das Glycocoll darzustellen, kocht man am besten 1 Thl. Hippursäure am Rückflusskühler zehn bis zwölf Stunden lang mit 4 Thln. Schwefelsäure (1 : 2 verdünnt) und lässt dann die gebildete Benzoësäure in einer flachen Schale auskrystallisiren. Hierauf dampft man die filtrirte Flüssigkeit ein, schüttelt sie mit Aether zur Entfernung der Benzoësäure aus, neutralisirt dann mit $BaCO^3$ und dampft nach abermaligem Filtriren zur Krystallisation ein. Es krystallisirt freies Glycocoll. Zur synthetischen Darstellung erhitze man 1 Thl. Monochloressigsäure mit 3 Thln. festem Ammoniumcarbonat in einem Kolben zunächst auf 60 bis 70° und zuletzt auf 130° C. Die Schmelze wird dann in Wasser gelöst, mit Bleioxyd zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit gekocht, aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff beseitigt und schliesslich zur Krystallisation eingedampft.

Die Amidoessigsäure bildet farblose, luftbeständige, süss schmeckende, monokline Krystalle, welche sich in 4,3 Thln. Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether lösen. Sie schmilzt unter Bräunung bei 232 bis 236° C.; bei höherer Temperatur findet Verkohlung statt.

Gegen Säuren ist die Amidoessigsäure ziemlich beständig, auch von concentrirter Kalilauge wird sie nur wenig angegriffen. Schmelzendes Aetzkali bildet daraus Ammoniak, kohlensaures und oxalsaures Kalium. Trockenes Baryumhydroxyd zerlegt die Amidoessigsäure in Methylamin und Kohlensäure. Oxydirende Agentien liefern Blausäure, Wasser und Kohlensäureanhydrid; salpetrige Säure Glycolsäure, Stickstoff und Wasser.

Die Amidoessigsäure fungirt sowohl als Säure, als auch als Base, indem sie vermöge der Carboxylgruppe: CO . OH, die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu Salzen zu verbinden, vermöge der Amidogruppe: NH^2, sich aber auch mit Säuren zu Salzen vereinigen kann. Auch mit löslichen Chlormetallen und Nitraten vereinigt sich die Amidoessigsäure zu Doppelsalzen.

Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung der Amidoessigsäure eine tief rothe, Kupfersulfat oder Kupferchlorid eine tief blaue Färbung hervor; frisch gefälltes Kupferoxyd löst sich in derselben mit tief blauer Farbe zu amidoessigsaurem Kupfer: $(C^2H^4NO^2)^2Cu + H^2O$, auf, welches durch Alkohol vollständig gefällt wird. Beim Versetzen mit einem Tropfen Phenol und etwas Natriumhypochloritlösung zeigt die Lösung des Glycocolls intensive Blaufärbung.

Glycocollquecksilber, *Hydrargyrum glycocollicum*: $(C^2H^4NO^2)^2Hg$, durch Auflösen von frisch gefälltem HgO in Glycocolllösung darstellbar, findet in Lösung von 1 Proc. beschränkte arzneiliche Anwendung.

Von der Amidoessigsäure leiten sich ab durch Ersatz von einem oder von beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe durch Methyl: CH^3, die Methylamidoessigsäure: $CH^2<^{NH(CH^3)}_{CO\,.\,OH}$ (Sarkosin), und die Dimethylamidoessigsäure: $CH^2<^{N(CH^3)^2}_{CO\,.\,OH}$.

Methylamidoessigsäure: $CH^2<^{NH\,.\,(CH^3)}_{CO\,.\,OH}$ (Sarkosin, Methylglycocoll), tritt als Spaltungsproduct des Kreatins, Coffeins und Theobromins beim Kochen mit Barytwasser auf. Auch beim Erhitzen von Coffein und Theobromin mit Salzsäure auf 200° wird dasselbe gebildet (s. dort). Künstlich wird es erzeugt durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure.

Die Methylamidoessigsäure krystallisirt in süss schmeckenden, in Wasser leicht, mit neutraler Reaction, löslichen rhombischen Säulen. In Alkohol ist sie schwer, in Aether unlöslich. Die Methylamidoessigsäure gleicht in ihrem Verhalten gegen Säuren und Basen dem Glycocoll. Bei 210 bis 215° C. fängt das Sarkosin an flüssig zu werden. Bei stärkerem Erhitzen destillirt das bei 149 bis 150° C. schmelzende, bitter schmeckende Sarkosin-Anhydrid: $(C^3H^5NO)^2$, über. Letzteres ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Salpetrige Säure führt das Sarkosin in syrupartiges Nitrososarkosin: $CH^2<^{N(NO)CH^3}_{CO\,.\,OH}$, über. Sarkosinkupfer: $(C^3H^6NO^2)^2Cu + 2H^2O$, tief blaue, rhombische Krystalle. Sarkosinplatinchlorid: $(C^3H^7NO^2, HCl)^2 + PtCl^4 + 2H^2O$, gelbrothe, tafelförmige, monokline Krystalle. $C^3H^7NO^2, HCl + AuCl^3$, gelbe Nadeln.

Dimethylamidoessigsäure: $CH^2<^{N(CH^3)^2}_{CO\,.\,OH}$ (Dimethylglycocoll), ist nur in Verbindung mit Säuren bekannt. Darstellbar durch Einwirkung von Dimethylamin auf Monochloressigsäure.

An die methylirten Amidoessigsäuren schliesst sich an das Trimethylglycocoll oder Betain: $\begin{array}{l}CH^2\,.\,N(CH^3)^3\\ |\qquad\quad |\\ CO—O\end{array}$, welches sich in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*), in den Blättern von *Lycium barbarum*, in den Presskuchen des Baumwollensamens, im Wurmsamen, in der Scopoliawurzel, in den Malz- und Weizenkeimen und in der Melasse findet. Dasselbe wird gebildet bei der Oxydation des Cholins (siehe dort), beim Erhitzen von Monochloressigsäure mit concentrirter Trimethylaminlösung und bei der Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl auf Glycocollsilber, sowie auf eine durch Kalihydrat alkalisch gehaltene Lösung von Glycocoll in Methylalkohol.

Das als Lycin: $C^5H^{11}NO^2$, bezeichnete, in den Stengeln und Blättern des Teufelszwirns, *Lycium barbarum*, enthaltene Alkaloid ist identisch mit dem obigen Betain. Zur Darstellung wird der wässerige Auszug der Blätter mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mittelst Schwefelsäure von überschüssigem Blei befreit und nach dem Eindampfen mit so viel Phosphomolybdänsäurelösung versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird alsdann mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, durch Eintrocknen mit Baryumcarbonat zersetzt und mit Alkohol ausgekocht. Der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Syrup ist hierauf in verdünnter Salzsäure zu lösen, die Lösung zu filtriren und zur Krystallisation einzudampfen. Die ausgeschiedenen Krystalle von salzsaurem Betain sind nach dem Abpressen durch Umkrystallisation aus Alkohol zu reinigen. Die freie Base kann durch Eintrocknen des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Baryum und Ausziehen des Rückstandes mit heissem absoluten Alkohol leicht erhalten werden. Die Dar-

stellung des Betains aus frisch gepresstem Safte junger Zuckerrüben, welcher $^1/_4$ Proc. Betain, wogegen der Saft reifer Rüben nur $^1/_{10}$ Proc. noch enthält, oder aus anderen pflanzlichen Materialien, kann in gleicher Weise bewirkt werden.

Das Betain bildet, aus starkem Alkohol krystallisirt, nicht giftige, glänzende, zerfliessliche Krystalle, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Dasselbe trägt den Charakter einer Base, deren salzsaures Salz: $C^5H^{11}NO^2, HCl$, farblose, luftbeständige Krystalle bildet. Das Betaingoldchlorid: $C^5H^{11}NO^2, HCl + AuCl^3$, bildet goldgelbe, bei 224° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, die schwer löslich in Wasser sind; das Betainplatinchlorid: $(C^5H^{11}NO^2, HCl)^2 + PtCl^4$, rothgelbe Krystalle mit wechselndem Wassergehalt.

Triäthylglycocoll: $\begin{matrix} CH^2 . N(C^2H^5)^3 \\ | \qquad\quad | \\ CO—O \end{matrix}$, durch Einwirkung von Triäthylamin auf Monochloressigsäure darstellbar, bildet eine zerfliessliche, strahlig krystallinische Masse, welche sich ähnlich wie das Betain verhält.

Diazoessigsäure: $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>CH—CO . OH$. Der Aethyläther dieser Säure entsteht beim Versetzen einer concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Amidoessigsäureäthyläthers mit $NaNO^2$, Ansäuern der Mischung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln derselben mit Aether:

$$\text{a)}\quad \begin{matrix} CH^2 . NH^2 . HCl \\ | \\ CO . OC^2H^5 \end{matrix} + NaNO^2 = NaCl + \begin{matrix} CH^2 . NH^2 . HNO^2 \\ | \\ CO . OC^2H^5 \end{matrix}$$

$$\text{b)}\quad \begin{matrix} CH^2 . NH^2 . HNO^2 \\ | \\ CO . OC^2H^5 \end{matrix} = 2H^2O + \begin{matrix} CH<\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \\ | \\ CO . OC^2H^5. \end{matrix}$$

Der Diazoessigsäureäthyläther ist eine gelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,073 bei 22° C. Erstarrt in der Kälte zu einer blätterig-krystallinischen, bei —24° C. schmelzenden Masse. Siedet bei 143 bis 144° C. (120 mm Druck). Explodirt durch concentrirte Schwefelsäure, nicht aber durch Stoss oder Schlag. Sehr reactionsfähig, indem die beiden N-atome leicht austreten und an deren Stelle zwei einwerthige Elemente oder Atomgruppen eintreten.

Wird Diazoessigsäureäther mit heisser Kalilauge behandelt, so entstehen gelbe Prismen des Kaliumsalzes der Diazoessigsäure, aus welchem die freie Säure durch Mineralsäuren in goldgelben Täfelchen ausgeschieden wird. Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird letztere Säure in das in glasglänzenden Tafeln krystallisirende Sulfat des Diamins oder Hydrazins: $H^2N—NH^2, H^2SO^4$, übergeführt (siehe I. anorgan. Theil, S. 282).

Propionsäure: $C^3H^6O^2$ oder $CH^3—CH^2—CO.OH$.

Syn.: Aethylcarbonsäure, Propionsäurehydrat, Metacetonsäure.

Die von Gottlieb*) (1844) entdeckte Propionsäure kommt in der Natur nur spärlich, neben Essigsäure und anderen Säuren, vor, so z. B. in den Früchten von *Gingko biloba*, in dem Fliegenschwamme, in den Blüthen von *Achillea millefolium*, in dem Guano und in dem Schweisse.

Die Propionsäure findet sich ferner im rohen Holzessig, in den wässerigen Producten der Harzdestillation, in manchen Mineralwässern (Brückenau, Weil-

*) Gottlieb bezeichnete die Propionsäure als Metacetonsäure, da er dieselbe bei der Oxydation des Metacetons (s. unter Zucker) erhielt.

bach), in den Producten der Spaltpilzgährung des milchsauren Calciums, sowie in den Producten anderer Gährungs- und Fäulnissprocesse, z. B. den Wollschweisswässern.

Propionsäure wird gebildet bei der Einwirkung concentrirter Kalilauge auf Zucker; beim Erhitzen von Brenztraubensäure und von Milchsäure mit Jodwasserstoffsäure (siehe dort); beim Zusammenbringen von Natriumäthyl: C^2H^5Na, und Kohlensäureanhydrid (vergl. S. 316); beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine erwärmte, concentrirte, alkoholische Lösung von Natriumäthylat: $C^2H^5.ONa$, sowie bei zahlreichen Oxydations- und Zersetzungsprocessen kohlenstoffreicher organischer Verbindungen.

Zur Darstellung der Propionsäure dient entweder der normale, in dem Fuselöl vorkommende Propylalkohol: $C^3H^7.OH$, welcher bei der Oxydation zunächst Propionsäurealdehyd: C^3H^6O, und weiter Propionsäure: $C^3H^6O^2$, liefert (vergl. S. 238), oder man kocht Propionitril: $C^2H^5—CN$, (Cyanäthyl) am Rückflusskühler so lange mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, bis die Entwickelung von Ammoniak nahezu aufgehört hat, verdunstet dann die Flüssigkeit und destillirt den Rückstand mit Schwefelsäure:

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ CN \end{array} + KOH + H^2O = \begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ CO.OK \end{array} + NH^3.$$

Am zweckmässigsten erwärmt man 1 Thl. Propionitril mit 3 Thln. eines Gemisches aus 3 Vol. H^2SO^4 und 2 Vol. H^2O zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf 100° C. Nach dem Erkalten auf etwa 50° C. wird die abgeschiedene Propionsäure durch einen Scheidetrichter getrennt und rectificirt.

Eigenschaften. Die Propionsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche der Essigsäure im Geruche und Geschmacke ausserordentlich ähnlich ist. Sie siedet bei 140,7° und hat bei 19° ein specif. Gewicht von 0,996. Bei —24° erstarrt die Propionsäure. Mit Wasser mischt sie sich in jedem Verhältnisse, wird aber durch Sättigung der wässerigen Lösung mit Chlorcalcium wieder abgeschieden. In dem chemischen Verhalten und in ihren Salzen zeigt die Propionsäure die grösste Analogie mit der Essigsäure. Die Salze der Propionsäure — Propionate — sind sämmtlich in Wasser löslich, zum Theil noch leichter, als die entsprechenden essigsauren Salze. Mit Eisenchlorid und mit Arsenigsäureanhydrid liefern sie ähnliche Reactionen, wie jene (siehe S. 331).

Baryumpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Ba + H^2O$, rhombische Prismen, in 1,7 Thln. Wasser löslich; $+ 6H^2O$: glänzende Nadeln. Calciumpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Ca + H^2O$, flache Nadeln, in 1,9 Thln. Wasser löslich; $+ 3H^2O$: seidenglänzende Nadeln. Zinkpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Zn$, tafelförmige Krystalle. Magnesiumpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Mg + H^2O$, leichtlösliche Nadeln. Bleipropionat: $(C^3H^5O^2)^2Pb$, blättrige Krystalle. Kupferpropionat: $(C^3H^5O^2)^2Cu + H^2O$, grosse, dunkelgrüne Krystalle. Silberpropionat: $C^3H^5AgO^2$, weisse Nadeln, in 119 Thln. Wasser löslich.

Wird in der Propionsäure ein Atom Wasserstoff durch ein Halogenatom ersetzt, so sind der Theorie nach zwei isomere Substitutionsproducte möglich:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHh \\ | \\ CO.OH \\ \alpha \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2h \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \\ \beta \end{array}$$

welche man als α- oder β-Verbindungen bezeichnet, je nachdem das Halogenatom: h = Cl, Br, J, der Carboxylgruppe: CO.OH, benachbart ist, oder

nicht. Beide Arten von Substitutionsproducten sind bekannt. Bei directer Einwirkung von Chlor und Brom auf Propionsäure treten die Halogenatome nur in die α-Stellung, wogegen die β-Substitutionsproducte lediglich auf indirectem Wege darstellbar sind.

α-Chlorpropionsäure: $CH^3—CHCl—CO.OH$, ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche, bei 186° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,28. Sie entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Propionsäure, und von Wasser auf Monochlormilchsäurechlorid (siehe dort).

α-Brompropionsäure: $CH^3—CHBr—CO.OH$, ist ein bei — 17° erstarrendes, bei 205° C. siedendes Oel. Sie entsteht beim Erhitzen von Brom und Propionsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 130° C., und bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Milchsäure (siehe dort).

α-Jodpropionsäure: $CH^3—CHJ—CO.OH$, entsteht bei der Einwirkung von Jodphosphor auf Milchsäure (siehe dort). Dickes, in Wasser kaum lösliches Oel.

Ammoniak verwandelt in der Wärme die α-Halogenpropionsäuren in die dem Glycocoll entsprechende α-Amidopropionsäure: $CH^3—CH(NH^2)—CO.OH$ (α-Alanin), welche sich wie jenes mit Basen und Säuren zu Salzen vereinigt. Am leichtesten lässt es sich darstellen durch Kochen einer wässerigen Lösung von 2 Thln. Aldehydammoniak mit 3 Thln. Cyankalium und überschüssiger starker Salzsäure. Der eingedampften Masse wird das Alanin durch wenig Wasser oder verdünnten Alkohol entzogen und das gelöste Alaninhydrochlorid durch Bleioxyd zerlegt (s. Glycocoll). Das α-Alanin bildet farblose, süss schmeckende Nadeln, die sich in 4,6 Thln. Wasser, schwer aber in Alkohol lösen. Bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar, beim raschen Erhitzen in Aldehyd, CO, NH^3 und Spuren von Aethylamin zerfallend.

Alaninkupfer: $(C^3H^6NO^2)^2Cu + H^2O$, tief blaue Nadeln oder rhombische Prismen. Alaninquecksilber, *Hydrargyrum amidopropionicum*: $(C^3H^6NO^2)Hg$, findet in Lösung von 1 bis 2 Proc. beschränkte arzneiliche Anwendung. Darstellbar wie das Glycocollquecksilber (siehe S. 384).

Zu der α-Amidopropionsäure (α-Alanin) stehen in naher Beziehung das Serin und das Cysteïn, indem ersteres als Oxyalanin oder Oxyamidopropionsäure, letzteres als Thioalanin oder Thioamidopropionsäure zu betrachten ist:

$$\begin{array}{lllll}
CH^3 & CH^2.OH & CH^3 & CH^3 & CH^3 \\
| & | & | & | & | \\
CH.NH^2 & CH.NH^2 & C\left\langle\begin{smallmatrix}NH^2\\SH\end{smallmatrix}\right. & C\left\langle\begin{smallmatrix}NH^2\\S\end{smallmatrix}\right.\!\!—\!\!\left.\begin{smallmatrix}H^2N\\S\end{smallmatrix}\right\rangle & C \\
| & | & | & | & | \\
CO.OH & CO.OH & CO.OH & CO.OH & CO.OH \\
\alpha\text{-Alanin} & \text{Serin} & \text{Cysteïn} & \text{Cystin.} &
\end{array}$$

Das Serin entsteht neben anderen Producten (Leucin, Tyrosin etc.) bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das sogenannte Sericin, den Seidenleim, welcher der Rohseide durch Kochen mit Wasser entzogen wird. Das Serin bildet farblose, rhombische Krystalle, die sich in 24 Thln. Wasser, nicht in Alkohol und in Aether lösen. Dasselbe fungirt sowohl als Säure, als auch als Base. Salpetrige Säure führt das Serin in Dioxypropionsäure oder Glycerinsäure (vgl. S. 255): $CH^2.OH—CH.OH—CO.OH$, über.

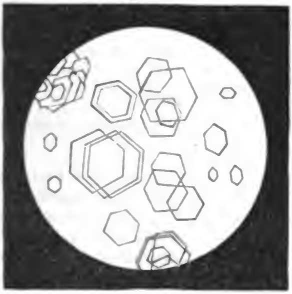
Das Cysteïn entsteht durch Reduction des Cystins mit Zinn und Salzsäure. In Wasser ziemlich leicht lösliches Krystallpulver, dessen Lösung durch Sauerstoffaufnahme rasch wieder Cystin liefert. Eisenchlorid ruft vorübergehend eine indigblaue Färbung hervor.

Das **Cystin**: $(CH^3—C.NH^2.S—CO.OH)^2$, findet sich in Spuren im normalen Harn, ferner zuweilen in der Leber, in den Nieren, in den Harnsedimenten, sowie in den Nieren- und Blasensteinen. Dasselbe bildet mikroskopisch kleine, durchsichtige, sechsseitige Blättchen (Fig. 38), welche in Wasser kaum, in Alkohol gar nicht löslich sind. Mineralsäuren, Aetzalkalien und Ammoniakflüssigkeit lösen dasselbe leicht auf. Stark linksdrehend: $\alpha_D = 205,9$.

Das Cystin unterscheidet sich von der Harnsäure, welche unter dem Mikroskope bisweilen ähnliche Formen zeigt, durch das Fehlen der Murexidreaction (siehe dort), sowie durch die Zersetzung, welche es durch kochende Kalilauge, unter Bildung von Schwefelkalium, erleidet. Letzteres lässt sich leicht durch Zusatz von Bleiacetat (Schwarzfärbung), sowie durch Nitroprussidnatrium (Violettfärbung) nachweisen.

β-Chlorpropionsäure: $CH^2Cl—CH^2—CO.OH$, und **β-Brompropionsäure**: $CH^2Br—CH^2—CO.OH$, werden erhalten durch Erhitzen der β-Jodpropionsäure mit Chlor-, bezüglich Bromwasser, oder durch Einwirkung von rauchender Chlor-, bezüglich Bromwasserstoffsäure auf Acrylsäure: $C^3H^4O^2$ —. Farblose Krystalle, welche bei 40,5° C., bezüglich bei 61,5° C. schmelzen.

Fig. 38.



β-Jodpropionsäure: $CH^2J—CH^2—CO.OH$, wird erhalten durch Behandlung von wässeriger Glycerinsäure mit Zweifach-Jodphosphor, oder von Acrylsäure mit Jodwasserstoffsäure.

Die durch Oxydation des Glycerins erhaltene, von Salpetersäure befreite syrupförmige rohe Glycerinsäure werde mit Wasser bis zum specif. Gewichte 1,26 verdünnt und hiervon 30 ccm auf Jodphosphor (aus 50 g Jod und 6,5 g gewöhnlichen Phosphors in einer Kohlensäureatmosphäre bereitet) gegossen. Die entweder freiwillig oder durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaction vollzieht sich unter heftiger Entwickelung von Jodwasserstoff, welchen man durch ein Gasentbindungsrohr in Wasser leitet. Ist dieselbe vorüber, so erwärme man im Wasserbade bis zum Aufhören der HJ-Entwickelung. Das erkaltete Reactionsproduct erstarrt zu einem Krystallbrei hellgelb gefärbter Jodpropionsäure.

Glänzende, bei 82° C. schmelzende Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

Ammoniak führt die β-Halogenpropionsäuren in **β-Amidopropionsäure**: $CH^2.NH^2—CH^2—CO.OH$ (**β-Alanin**), über, eine in Prismen krystallisirende, zerfliessliche, bei 180° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. Nebenbei entsteht **β-Dilactamidsäure**: $NH<{CH^2—CH^2—CO.OH \atop CH^2—CH^2—CO.OH}$, als eine strahlig krystallisirende, leicht lösliche Masse. Die isomere **α-Dilactamidsäure**: $NH<{CH(CH^3)—CO.OH \atop CH(CH^3)—CO.OH}$, entsteht **nicht** durch die analoge Reaction aus α-Halogenpropionsäure.

Isomer mit dem α- und β-Alanin ist die im rohen Schellack vorkommende **Sarkosinsäure**: $C^3H^7NO^2$, welche in Wasser leicht lösliche Schuppen, die bei 195° C. schmelzen, bildet. Salpetrige Säure bildet daraus Milchsäure.

Diamidopropionsäure: $CH^2 . NH^2—CH . NH^2—CO . OH$, entsteht bei 6 stündigem Erhitzen von Dibrompropionsäure mit überschüssigem, starkem Salmiakgeist auf 100 bis 110° C. Farblose, krystallinische Masse, welche leicht in Wasser, nicht in Alkohol und in Aether löslich ist, von basischem und zugleich saurem Charakter.

Buttersäuren: $C^4H^8O^2$ oder $C^3H^7—CO . OH$.

Von den Säuren der Zusammensetzung $C^4H^8O^2$ sind zwei Isomere bekannt, welche den beiden primären Butylalkoholen: $C^4H^{10}O$ (vergl. S. 238) entsprechen:

CH^3	CH^3	CH^3 CH^3	CH^3 CH^3
|	|	\\/	\\/
CH^2	CH^2	CH	CH
|	|	|	|
CH^2	CH^2	$CH^2 . OH$	$CO . OH$
|	|		
$CH^2 . OH$	$CO . OH$		
Primärer Normalbutyl-Alkohol	Normal-Buttersäure	Primärer Isobutyl-Alkohol.	Iso-Buttersäure.

A. Normal-Buttersäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CO . OH$.

Moleculargewicht: 88.

(In 100 Thln., C: 54,55; H: 9,09; O: 36,36.)

Syn.: *Acidum butyricum*, Propylcarbonsäure, gewöhnliche Buttersäure, Gährungsbuttersäure, Buttersäurehydrat.

Geschichtliches. Die Normal-Buttersäure ist zuerst von Chevreul (1814) als ein Bestandtheil der Kuhbutter aufgefunden und isolirt worden.

Vorkommen. Die Normal-Buttersäure findet sich zum Theil frei, zum Theil in Form von Salzen, in manchen thierischen und pflanzlichen Secreten, wie z. B. im Schweiss, in den Excrementen, in der Muskelflüssigkeit, in der Milz, im Drüsensafte vieler Laufkäfer (besonders der Carabusarten), in den alten Früchten von *Sapindus saponaria*, *Tamarindus indica* und *Gingko biloba*, im Tabak, in den Blüthen von *Anthemis nobilis*, *Arnica montana*, *Tanacetum vulgare* etc. Es ist jedoch noch zweifelhaft, ob diese Vorkommnisse der Buttersäure sämmtlich solche der Normal-Buttersäure sind, oder ob sie zum Theil als solche der Isobuttersäure zu bezeichnen sind. Als Glycerinäther (Butyrin) findet sich die Normal-Buttersäure in der Butter, als Hexyläther in dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum*, als Octyläther in dem ätherischen Oele von *Pastinaca sativa*.

Normal-Buttersäure findet sich ferner unter den Producten der Fäulniss und der Oxydation der Eiweisskörper, des Leimes etc., der trockenen Destillation des Holzes, Torfes, Bernsteins etc. Sie kommt daher vor im rohen Holzessig, im faulenden Käse, sowie unter den Producten der sogenannten Buttersäuregährung des Zuckers. Auch aus Glycerin, Mannit, Dulcit wird Normal-Buttersäure durch Spaltpilzgährung gebildet.

Die Normal-Buttersäure entsteht bei der Oxydation des Normal-Butylalkohols und beim Kochen von Butyronitril (Cyanpropyl): $C^3H^7—CN$, mit Kalilauge.

Darstellung. Zur Darstellung grösserer Mengen von Normal-Buttersäure bedient man sich ausschliesslich der Buttersäuregährung des Zuckers (vergl. S. 236). Zu diesem Zwecke löst man 3 kg Rohrzucker in 13 Liter heissen

Wassers unter Zusatz von 15 g Weinsäure. Nach mehrtägigem Stehen fügt man zu dieser Lösung 100 g alten, in Fäulniss übergegangenen Käse, welcher in 4 kg abgerahmter, saurer Milch vertheilt ist, sowie $1\frac{1}{2}$ kg Schlemmkreide, und überlässt alsdann des Gemisch, unter öfterem Umrühren, sich selbst bei einer Temperatur von 30 bis 35° C.

Durch die Einwirkung der Weinsäure wird zunächst der Rohrzucker in ein Gemisch von Trauben- und Fruchtzucker, in Invertzucker, verwandelt, welcher unter dem Einflusse des in dem faulenden Käse enthaltenen Fermentes in Milchsäure zerfällt, die ihrerseits von dem gleichzeitig vorhandenen Calciumcarbonat zu Calciumlactat gebunden wird.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Invertzucker}}{2\,C^6H^{12}O^6}$$

$$\underset{\text{Invertzucker}}{2\,C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Milchsäure}}{4\,C^3H^6O^3}$$

$$\underset{\text{Milchsäure}}{4\,C^3H^6O^3} + 2\,CaCO^3 = \underset{\text{Calciumlactat.}}{2\,[(C^3H^5O^3)^2Ca]} + 2\,CO^2 + 2\,H^2O$$

Nach 8 bis 14 Tagen gesteht daher die anfangs dünnflüssige Masse zu einem steifen Brei von Calciumlactat. Lässt man dann letzteres mit dem Fermente bei etwa 35° noch längere Zeit in Berührung, so verflüssigt sich die Masse allmälig wieder, unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff, indem das zunächst entstandene Calciumlactat in Calciumbutyrat verwandelt wird:

$$\underset{\text{Calciumlactat}}{2\,[(C^3H^5O^3)^2Ca]} + H^2O = \underset{\text{Calciumbutyrat.}}{(C^4H^7O^2)^2Ca} + CaCO^3 + 3\,CO^2 + 8\,H$$

Hat die Gasentwickelung aufgehört, so führt man das gebildete Calciumbutyrat durch Zusatz von Natriumcarbonat (auf 3 kg angewendeten Zuckers etwa 4 kg krystallisirte Soda) in Natriumbutyrat über. Die hierbei resultirende Lösung letzteren Salzes wird alsdann auf ein sehr kleines Volum eingedampft und nach dem Erkalten vorsichtig mit einem geringen Ueberschusse eines Gemisches gleicher Theile Wasser und concentrirter Schwefelsäure versetzt, wodurch sich die rohe Buttersäure grösstentheils als ölige Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Nach dem vollständigen Erkalten wird hierauf die rohe Säure abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und durch fractionirte Destillation gereinigt. Aus der von der rohen Buttersäure getrennten wässerigen Flüssigkeit kann durch Destillation eine wässerige Lösung von Buttersäure erhalten werden, aus welcher, nach Neutralisation mit Soda und Eindampfen, durch Schwefelsäure eine neue Menge Buttersäure ausgeschieden wird.

Neben Buttersäure entstehen bei obiger Darstellungsweise auch gleichzeitig Essigsäure, Capronsäure und noch kohlenstoffreichere Homologe, von denen die Buttersäure nur durch wiederholte Rectification vollständig zu trennen ist.

Im reinen Zustande wird die Normal-Buttersäure erhalten, wenn man den zwischen 155 und 165° C. übergehenden Theil in Wasser löst, das etwa ungelöste Oel abfiltrirt und das Filtrat mit Kalkmilch sättigt. Dampft man alsdann die geklärte Lösung des Calciumbutyrats ein, so scheidet sich letzteres bei genügender Concentration krystallinisch als Schaum an der Oberfläche ab und kann dann nach dem Abschöpfen und Auswaschen mit wenig heissem Wasser weiter zur Darstellung der Normal-Buttersäure, wie oben erörtert, dienen.

Auch durch Ueberführung der Buttersäure in Buttersäure-Aethyläther (siehe dort), Zerlegen des bei 120 bis 121° C. constant siedenden Antheils durch Kochen mit Kalilauge, Eindampfen des gebildeten Kaliumbutyrats und Be-

handeln desselben, wie oben erörtert ist, lässt sich chemisch reine Buttersäure gewinnen.

Eigenschaften. Die Normal-Buttersäure ist eine farblose, unangenehm ranzig riechende, ätzende Flüssigkeit, welche bei —19° C. zu einer perlmutterglänzenden Masse erstarrt. Sie siedet bei 162 bis 163° C. und besitzt bei 14° ein specif. Gewicht von 0,958. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sich die Buttersäure, sie wird jedoch aus der wässerigen Lösung durch Sättigung letzterer mit leicht löslichen Salzen ölförmig abgeschieden. Die so abgeschiedene Säure enthält Wasser, sie entspricht in ihrer Zusammensetzung annähernd dem Hydrate: $C^4H^8O^2 + H^2O$ oder $C^3H^7—C(OH)^3$, dem Butyryltrihydrat.

Von Oxydationsmitteln wird die Normal-Buttersäure nur schwierig angegriffen und dabei in einfachere Verbindungen, wie Propionsäure, Essigsäure, Kohlensäureanhydrid, Bernsteinsäure, Oxalsäure, verwandelt.

Chlor und Brom wirken substituirend auf die Normal-Buttersäure ein unter Bildung von Mono-, Di- und Trihalogenbuttersäuren. Die normalbuttersauren Salze — Normal-Butyrate — sind, mit Ausnahme der Silber- und Quecksilberoxydulverbindung, in Wasser leicht löslich. Meist lösen sie sich auch in Alkohol. Von Wasser werden sie nur langsam benetzt und zeigen daher häufig eine rotirende Bewegung, wenn sie auf Wasser geworfen werden. Besonders charakteristisch für die Normal-Buttersäure ist das Calcium- und das Silbersalz.

Normal-Calciumbutyrat: $(C^4H^7O^2)^2Ca + H^2O$ oder $(C^3H^7—CO.O)^2Ca + H^2O$, bildet feine durchsichtige Nadeln, die sich bei 17° in $5^1/_2$ Thln. Wasser lösen. Erhitzt man eine derartige, kalt gesättigte Lösung, so scheidet sich bei 70° daraus fast alles Calciumbutyrat krystallinisch ab, um beim Erkalten sich wieder zu lösen.

Normal-Silberbutyrat: $C^4H^7AgO^2$ oder $C^3H^7—CO.OAg$, entsteht als ein weisser, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen anderer Butyrate mit Silbernitrat. Bei 16° C. löst es sich in 242 Thln. Wasser.

Normal-Kupferbutyrat: $(C^4H^7O^2)^2Cu + H^2O$, entsteht als blaugrüner Niederschlag durch Fällen von Kupfersulfatlösung mit Alkalibutyrat.

Die Normal-Buttersäure findet besonders in Gestalt ihres Aethyläthers, als Ananasessenz (siehe dort), Verwendung.

B. Isobuttersäure: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>CH—CO.OH$.

Moleculargewicht: 88.

(In 100 Thln., C: 54,55; H: 9,09; O: 36,36.)

Syn.: Isopropylcarbonsäure, Dimethylessigsäure.

Die Isobuttersäure findet sich in den menschlichen Excrementen, in den Früchten von *Siliqua dulcis* (Johannisbrod), in der Wurzel von *Arnica montana*, als Buttersäure-Isobutyläther im Römisch-Kamillenöl, sowie als Glycerid im Crotonöl. Das Johannisbrod enthält auch Normal-Buttersäure.

Die Isobuttersäure wird erhalten durch Kochen von Isobutyronitril: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}>CH.CN$ (Cyanisopropyl), mit Kalilauge und durch Oxydation des in dem Fuselöle enthaltenen Isobutylalkohols. Die Isobuttersäure ist eine farblose, weniger unangenehm als die Normal-Buttersäure riechende Flüssigkeit, welche bei 154° C. siedet und bei 20° ein specif. Gewicht von 0,9503 besitzt. Sie löst

sich erst in 5 Thln. Wasser von 20° C. und wird durch Salze leicht wieder aus dieser Lösung abgeschieden. Bei der Oxydation mit Chromsäure zerfällt die Isobuttersäure leicht in Essigsäure, Kohlensäureanhydrid und Aceton.

Das Calciumisobutyrat: $(C^4H^7O^2)^2Ca + 5H^2O$, krystallisirt in Prismen, die in heissem Wasser leichter löslich sind, als in kaltem (in 2,8 Thln. bei 18° C.). Das Silberisobutyrat: $C^4H^7AgO^2$, löst sich bei 16° C. schon in 110 Thln. Wasser.

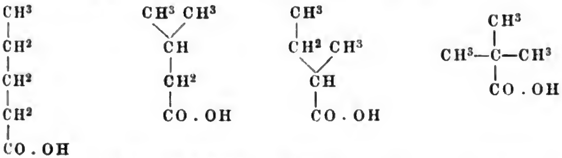
Valeriansäuren: $C^5H^{10}O^2$ oder $C^4H^9—CO.OH$.

Moleculargewicht: 102.

(In 100 Thln., C: 58,83; H: 9,80; O: 31,37.)

(Butylcarbonsäuren, Pentylsäuren.)

Die der Theorie nach möglichen und auch wirklich bekannten vier Säuren der Formel $C^5H^{10}O^2$ entsprechen den vier theoretisch möglichen, primären Amylalkoholen: $C^5H^{12}O$ (vergl. S. 239 u. 240):



Normale Valeriansäure — Isovaleriansäure — Methyl-Aethyl-Essigsäure — Trimethyl-Essigsäure.

A. Normale Valeriansäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$ (Normal-Pentylsäure, Normal-Butylcarbonsäure, Normal-Propylessigsäure), findet sich in kleiner Menge im rohen Holzessig. Sie entsteht bei der Zersetzung des Normal-Butylcyanids: $C^4H^9—CN$, durch Kalilauge, bei der Spaltpilzgährung von Calciumlactat, beim Erhitzen von Propylmalonsäure: $C^3H^7.CH(CO.OH)^2$, auf 170° C., sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Lävulinsäurelösung. Letzterer Weg der Darstellung ist der bequemste.

Die Normal-Valeriansäure ist eine farblose, nach Buttersäure riechende Flüssigkeit, welche bei —16° noch nicht erstarrt. Sie siedet bei 184 bis 185° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,9415 bei 20° C. Sie löst sich erst in der 27 fachen Menge Wassers.

α-Amido-Normalvaleriansäure: $C^4H^8(NH^2)—CO.OH$ (Butalanin), entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf *α*-Brom-Normalvaleriansäure. Farblose, glänzende, sublimirbare, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen. Dieser Amidosäure ähnlich sind die Amidovaleriansäuren, welche sich in den Keimlingen der Lupinen und Wicken, sowie in der Bauchspeicheldrüse und in der Milz des Ochsen finden.

δ-Amido-Normalvaleriansäure: $CH^2(NH^2)—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$, entsteht bei der Fäulniss von Fibrin und von Fleisch. Perlmutterglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Blättchen, bei 157 bis 158° C. schmelzend.

Als Diamidovaleriansäure: $C^5H^8(NH^2)^2O^2$, ist vielleicht das Ornithin anzusprechen, welches beim Kochen der Ornithursäure: $C^5H^8(NH.C^7H^5O)^2O^2$, mit Salzsäure, neben Benzoësäure, gebildet wird. Hygroskopische Krystallmasse, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Ornithursäure findet sich in den Hühnerexcrementen nach Benzoësäurefütterung. Farblose, bei 182° C. schmelzende Nadeln, die in Wasser und Aether sehr schwer löslich, in siedendem Alkohol leicht löslich sind.

Melolonthin: $C^5H^{12}N^2SO^3$, findet sich neben Leucin, Sarkin und Xanthin in den Maikäfern. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Mineralsäuren und Aetzalkalien lösen es leicht auf.

B. Isovaleriansäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CO.OH$.

(Isopentylsäure, Isobutylcarbonsäure, Isopropylessigsäure.)

Die Isovaleriansäure kommt in Begleitung von optisch activer Methyl-Aethyl-Essigsäure in der Natur ziemlich verbreitet vor (siehe unten). Sie findet sich ferner in den Producten der trocknen Destillation des Fichtenharzes. Sie wird dargestellt durch Oxydation des Isoamylalkohols und durch Einwirkung von Kalilauge auf Cyanisobutyl: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CN$.

Die Isovaleriansäure ist eine farblose, unangenehm nach Baldrian und faulem Käse riechende, ätzende Flüssigkeit, welche sich in etwa 30 Thln. Wasser löst. Sie siedet bei 175° C. und besitzt bei 17,5° C. ein specif. Gewicht von 0,9309. Mit Wasser geschüttelt, bildet die Isovaleriansäure ein Hydrat:

$$\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CO.OH + H^2O \text{ oder } \frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-C(OH)^3,$$

das Isovaleryltrihydrat.

Die isovaleriansauren Salze — Isovalerianate — sind frisch dargestellt und im trockenen Zustande fast geruchlos; beim Aufbewahren, besonders bei Luftzutritt, nehmen sie jedoch nach kurzer Zeit den Geruch der Valeriansäure an, indem sie sich theilweise in basisches Salz verwandeln. Sie fühlen sich zum Theil fettig an und reagiren in wässeriger Lösung meist schwach sauer.

Die Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser sehr leicht löslich, in geringerer Menge dagegen lösen sich die Metallsalze. Letztere zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie im Allgemeinen in der Kälte löslicher sind als in der Wärme. Kalt gesättigte wässerige Lösungen scheiden daher beim Erwärmen beträchtliche Mengen des gelösten Salzes aus, um beim Erkalten, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt ist, dasselbe grösstentheils wieder zu lösen. Hat man jedoch die Lösungen der Metallsalze längere Zeit bis auf etwa 100° erwärmt, so bleibt beim Abkühlen eine reichliche Menge von basischem Salze ungelöst.

Das Kalium- und Natriumsalz der Isovaleriansäure zeichnet sich nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Die bei mässiger Wärme eingedampften Lösungen erstarren allmälig im Vacuum zu einer steifen Gallerte, welche sich schliesslich in eine weisse, hygroskopische Masse verwandelt.

Das Ammoniumsalz der Isovaleriansäure erleidet schon bei der Verdunstung eine Zersetzung, so dass schliesslich nur eine saure, syrupartige Flüssigkeit zurückbleibt, die über Schwefelsäure allmälig erstarrt.

Calciumisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Ca + 3H^2O$, bildet ziemlich luftbeständige, nadelförmige Krystalle. Baryumisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Ba$, krystallisirt in leicht löslichen Blättchen. Zinkisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$, bildet grosse, glänzende, sich fettig anfühlende, weisse Blätter. Beim Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich ein unlösliches basisches Salz ab. Manganisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Mn + 2H^2O$, krystallisirt in dünnen, leicht löslichen, röthlichen Blättchen. Kupferisovalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Cu$,

bildet ein grünes, krystallinisches Pulver, welches sich bei freiwilligem Verdunsten seiner wässerigen Lösung in dunkelgrüne, würfelartige, schwer lösliche Krystalle verwandeln lässt. Silberisovalerianat: $C^5H^9AgO^2$, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver.

C. Methyl-Aethyl-Essigsäure: $\begin{matrix}CH^3-CH^2\\ CH^3\end{matrix}>CH-CO.OH$, findet sich als zusammengesetzter Aether in den Früchten von *Angelica Archangelica*, sowie in optisch activer, rechts drehender Modification als Begleiter der Isovaleriansäure vor (siehe unten). In inactiver Form entsteht sie bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Additionsproduct der Angelicasäure und der Methylcrotonsäure mit Jodwasserstoff, die Hydrojodangelicasäure und die Hydrojodmethylcrotonsäure, sowie beim Erhitzen der Methyl-Aethyl-Malonsäure: $\begin{matrix}CH^3\\ C^2H^5\end{matrix}>C(CO.OH)^2$.

Die inactive Methyl-Aethyl-Essigsäure bildet eine farblose, schwach nach Baldrian riechende Flüssigkeit, welche bei 173 bis 175° C. siedet und bei 17° C. ein specif. Gewicht von 0,9405 besitzt, sie erstarrt bei —17° C. noch nicht.

Die Salze der inactiven Methyl-Aethyl-Essigsäure zeigen, soweit sie untersucht sind, eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Isovaleriansäure.

Das Calciumsalz: $(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$, bildet farblose, leicht lösliche, leicht verwitternde Nadeln. Das Baryumsalz: $(C^5H^9O^2)^2Ba$, ist bis jetzt nicht im krystallisirten Zustande erhalten worden. Das Zinksalz: $(C^5H^9O^2)^2Zn$, bildet wasserfreie, weisse, seidenglänzende Nadeln. Das Mangansalz ist nicht krystallisirbar. Das Kupfersalz: $(C^5H^9O^2)^2Cu$, ist ein blaugrünes, krystallinisches Pulver. Das Silbersalz: $C^5H^9AgO^2$, bildet federförmige, ziemlich lichtbeständige Krystalle.

Eine optisch active, rechtsdrehende Modification der Methyl-Aethyl-Essigsäure findet sich, wie bereits erwähnt, in wechselnden Mengen in der natürlich vorkommenden Valeriansäure (siehe unten). Diese Modification ist bis jetzt noch nicht im reinen Zustande dargestellt.

D. Trimethylessigsäure: $(CH^3)^3:C-CO.OH$ (Pivalinsäure), wird erhalten durch Kochen des Cyantrimethylmethyls: $(CH^3)^3:C.CN$ (Trimethylcarbincyanürs), mit Kalilauge oder Salzsäure, sowie durch Oxydation des Pinakolins. 20 g Pinakon (s. S. 310) werden zu diesem Zwecke mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden im schwachen Sieden erhalten, wodurch sich Pinakolin: $\begin{matrix}CH^3\\ (CH^3)^3C\end{matrix}>CO$, als gelbliches Oel abscheidet, die erkaltete Flüssigkeit wird alsdann mit 35 g gepulverten Kaliumdichromats und einem Gemisch aus 60 g concentrirter Schwefelsäure und 60 g Wasser versetzt, und hierauf 3 bis 5 Stunden lang schwach gekocht. Die grüne Flüssigkeit ist alsdann mit Aether auszuschütteln oder zu destilliren und die gewonnene Trimethylessigsäure durch Ueberführung in ihr Natriumsalz zu reinigen.

Die Trimethylessigsäure krystallisirt in farblosen Blättchen, welche bei 35,5° C. schmelzen. Sie siedet bei 163,8° C. 1 Thl. derselben löst sich bei 20° C. in 40 Thln. Wasser. Das Calciumsalz: $(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$, und das Baryumsalz: $(C^5H^9O^2)^2Ba + 5H^2O$, bilden seidenglänzende, leicht lösliche Nadeln.

Officinelle Valeriansäure.

Syn.: *Acidum valerianicum officinale*, Baldriansäure, gewöhnliche Valeriansäure, Delphinsäure.

Die Valeriansäure, welche als *Acidum valerianicum* beschränkte arzneiliche Anwendung findet und zu diesem Zwecke zum Theil aus der Baldrianwurzel, zum Theil aus Gährungsamylalkohol bereitet wird, ist kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge aus (optisch inactiver) Isovaleriansäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CO.OH$, mit kleineren oder grösseren Quantitäten der optisch activen, rechtsdrehenden Modification der Methyl-Aethyl-Essigsäure: $\frac{CH^3-CH^2}{CH^3}>CH-CO.OH$ (s. auch S. 241 u. f.). Aus einem gleichen oder sehr ähnlichen Gemenge scheinen alle natürlich vorkommenden Valeriansäuren zu bestehen.

Geschichtliches. Die Baldriansäure*) ist im Jahre 1817 durch Chevreul im Thrane der Delphine und Robben entdeckt und zunächst als Delphinsäure oder Phocaensäure bezeichnet worden. Pentz (1829) und später Grote (1831) fanden dieselbe in der Baldrianwurzel. Die Eigenschaften der aus Baldrianwurzel dargestellten Säure wurden zuerst von Trommsdorff (1832 und 1833) festgestellt.

Die Darstellung der Baldriansäure aus Amylalkohol lehrten gleichzeitig Dumas, Stas und Cahours (1843).

Vorkommen. Die Baldriansäure findet sich im Thier- und Pflanzenreiche, theils frei, theils in Salzen, theils in Gestalt zusammengesetzter, leicht zersetzbarer Aether, in ziemlich grosser Verbreitung. Sie kommt frei vor z. B. im Schweisse, zuweilen im Harn und in einigen anderen thierischen Secreten. Als Glycerid ist sie vorhanden in dem Thrane der Dephine und anderer Seethiere, sowie im Crotonöl.

In vielen Pflanzen finden sich zusammengesetzte Aether der Baldriansäure, welche bei der Destillation mit Wasserdämpfen leicht zerfallen, so dass in Folge dessen freie Baldriansäure mit überdestillirt. So liefern Baldriansäure z. B. die Wurzeln des Baldrians, der Angelica und der *Athamanta oreoselinum*, die Beeren und die Rinde von *Viburnum opulus*, die Blüthen von *Anthemis nobilis*, der Hopfen, die Früchte von *Gingko biloba*, das *Asa-foetida*-Harz, der Splint von *Sambucus nigra* und verschiedene andere Pflanzen.

Baldriansäure entsteht ferner bei der Oxydation vieler Fette, des Leimes und der Eiweisskörper, sowie beim Schmelzen derselben mit Kaliumhydroxyd. Auch unter den Producten der Fäulniss des Leimes und der Albuminate, sowie unter denen der trockenen Destillation des Holzes tritt stets Baldriansäure neben anderen Fettsäuren auf.

---

*) Zum Unterschiede von den einheitlichen Valeriansäuren soll die officinelle Säure in Nachstehendem als „Baldriansäure" bezeichnet werden.

Darstellung.

α. Aus Baldrianwurzel. *Acidum valerianicum e radice paratum.* In einer geräumigen kupfernen Destillirblase übergiesse man 1 Thl. zerkleinerter Baldrianwurzel mit 5 Thln. Wasser, welches mit etwas Phosphorsäure angesäuert ist, und destillire über freiem Feuer 2 Thle. ab. Den Destillationsrückstand übergiesse man alsdann nochmals mit 3 Thln. Wasser und destillire abermals 2 Thle. ab. Um die Destillate von dem mit übergehenden ätherischen Oele zu befreien, sammele man dieselben in einer Florentiner Flasche (siehe unter ätherische Oele). Die auf diese Weise gewonnenen Destillate neutralisire man mit Soda, verdampfe die Lösung zur Trockne, bringe das zurückbleibende trockene baldriansaure Natrium in eine mit Kühlvorrichtung versehene, tubulirte Retorte und übergiesse dasselbe mit so viel concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit einem gleichen Gewichte Wassers gemischt ist, dass auf 6 Thle. des trockenen Salzes 5 Thle. concentrirter Schwefelsäure zur Anwendung gelangen. Nachdem die Mischung einige Zeit gestanden, destillire man dieselbe im Sandbade. Die Destillation ist zu unterbrechen, wenn keine öligen Tropfen mehr übergehen. Sobald sich das Destillat in zwei klare Schichten getheilt hat, sondere man die obere, aus Baldriansäurehydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, bestehende, von der unteren wässerigen Lösung.

Soll aus dem so gewonnenen Baldriansäurehydrate reine Baldriansäure gewonnen werden, so entwässere man dasselbe mittelst geschmolzenen Chlorcalciums und unterwerfe alsdann die Säure einer nochmaligen Destillation, bei welcher die zwischen 174 und 176° übergehenden Antheile als reine Säure gesondert werden.

Das aus der Baldrianwurzel gewonnene Baldriansäurehydrat enthält als wesentlichsten Bestandtheil Isovaleriansäure neben wechselnden Mengen von rechtsdrehender Methyl-Aethyl-Essigsäure, von Ameisensäure, Essigsäure und Capronsäure. Die reine, von der kleinen Beimengung letzterer drei Säuren befreite, *Acidum valerianicum e radice paratum*, zeigt keine Verschiedenheiten von der aus Gährungsamylalkohol bereiteten Verbindung (siehe unten).

β. Aus Gährungsamylalkohol. *Acidum valerianicum ex alcoholo paratum.* In einer mit Rückflusskühler versehenen, aufwärts gerichteten Retorte (vergl. Fig. 37, S. 379) übergiesse man 5 Thle zerriebenen Kaliumdichromats mit 4 Thln. Wasser und trage hierin allmälig ein Gemisch aus 1 Thl. Gährungsamylalkohol (Siedepunkt 129 bis 131° C.) und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure ein. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so erhitze man den Retorteninhalt so lange zum Sieden, bis sich aus dem Kühlrohre kein erstickender Geruch von Isoamylaldehyd: $C^5H^{10}O$, mehr bemerkbar macht. Die Retorte mit Kühlvorrichtung wird dann abwärts gerichtet und hierauf die gebildete Valeriansäure abdestillirt. Das so gewonnene Destillat neutralisire man mit Sodalösung, hebe den abgeschiedenen Isovaleriansäure-Isoamyläther: $C^4H^9—CO . OC^5H^{11}$, ab, verdampfe die klare Lösung zur Trockne und scheide aus dem zurückbleibenden baldriansauren Salze die Baldriansäure, wie oben erörtert, ab.

Eigenschaften. Die Baldriansäure bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Baldriangeruche und von ätzend saurem Geschmacke. Im vollständig entwässerten Zustande siedet sie bei 175° C.

und besitzt bei 15° ein specif. Gewicht von 0,938. Nach der *Pharm. germ. Ed. I.* gelangt nicht die wasserfreie Säure: $C^5H^{10}O^2$, sondern nur deren Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, zur Anwendung, welches früher auch wohl als Baldriansäuretrihydrat bezeichnet wurde, im Gegensatze zu der vollständig entwässerten Säure, die man als Baldriansäuremonohydrat auffasste. Das specif. Gewicht des Baldriansäurehydrats beträgt bei 15° C. 0,945.

Der überwiegende, unter Umständen sogar fast ausschliessliche Bestandtheil der aus Gährungsamylalkohol bereiteten, *in praxi* fast nur angewendeten Baldriansäure ist die optisch inactive Isovaleriansäure: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CH^2-CO.OH$, der je nach der Natur des angewendeten Amylalkohols und je nach der Art der Oxydation kleinere oder grössere Mengen von optisch activer, rechtsdrehender Methyl-Aethyl-Essigsäure: $\begin{matrix}CH^3-CH^2\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH-CO.OH$, beigemischt sind. Die Anwesenheit letzterer Säure macht sich durch eine stärkere oder schwächere Drehung des polarisirten Lichtstrahles nach rechts bemerkbar.

Im Allgemeinen enthält die aus Gährungsamylalkohol bereitete Baldriansäure geringere Mengen von der rechtsdrehenden Methyl-Aethyl-Essigsäure, als dies bei der aus Baldrianwurzel dargestellten Säure der Fall ist, da diese optisch active Säure bei der Oxydation leicht unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid zersetzt wird, wogegen die Isovaleriansäure hierbei viel beständiger ist. Sieht man ab von kleinen Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Capronsäure, welche meist in der aus Baldrianwurzel bereiteten Baldriansäure enthalten sind, so ist die Qualität der Valeriansäuren, die in der aus Gährungsamylalkohol und aus Baldrianwurzel bereiteten Baldriansäure vorhanden sind, die gleiche, und sind die vermeintlichen Unterschiede, welche man früher zwischen denselben annahm, nur zurückzuführen auf das wechselnde Mengenverhältniss, in dem Isovaleriansäure und rechtsdrehende Methyl-Aethyl-Essigsäure darin mit einander gemischt vorkommen.

Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird die Baldriansäure in syrupförmige Methyläpfelsäure: $C^4H^5(CH^3)O^5$, Nitrovaleriansäure: $C^5H^9(NO^2)O^2$, welche in sublimirbaren, farblosen, monoklinen Tafeln krystallisirt, und in Dinitroisopropan: $C^3H^6(NO^2)^2$ (Schmelzp. 50° C.), verwandelt. Durch Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung wird die Baldriansäure in alkalischer Lösung in syrupförmige β-Oxyisovaleriansäure: $(CH^3)^2:C(OH)-CH^2-CO.OH$, übergeführt.

Die wasserfreie Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2$, löst sich in 30 Thln. Wasser, das officinelle Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, in 26,5 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit, aus der durch Zusatz von leicht löslichen Salzen die Säure ölartig wieder abgeschieden werden kann. In Alkohol, Aether und Ammoniak ist die Baldriansäure leicht löslich.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der officinellen Baldriansäure ergiebt sich zunächst durch die vollständige Farblosigkeit und Flüchtigkeit derselben,

sowie durch das specifische Gewicht. Die *Pharm. germ. Ed. I.* verlangt bei 15° ein specif. Gewicht von 0,940 bis 0,950; das des reinen Hydrats: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, beträgt bei der gleichen Temperatur 0,945 (nach der *Pharm. helvetic. Ed. III* 0,955), das der entwässerten Säure: $C^5H^{10}O^2$, 0,938.

Löslichkeit. 1 g officineller Baldriansäure mit 25 g Wasser von 15° geschüttelt, gebe eine milchig-trübe Lösung, welche jedoch auf weiteren Zusatz von 3 g Wasser sich vollkommen klärt. Ein Gehalt von Wasser, Alkohol, Essigsäure und Buttersäure würde die Löslichkeit erhöhen, ein Gehalt von Isoamylaldehyd, Isovaleriansäure-Isoamyläther, Capronsäure etc. die Löslichkeit vermindern.

In Alkohol und in Aether löse sich die Baldriansäure vollkommen klar auf: Salze —, ebenso zeige sie bei der Neutralisation mit Ammoniak keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: Isoamylaldehyd, Isovaleriansäure-Isoamyläther —.

Essigsäure, Buttersäure. 5 g Baldriansäure werden mit 20 g Wasser stark geschüttelt, die erzielte wässerige Lösung durch ein feuchtes Filter filtrirt, letztere mit Ammoniak neutralisirt und unter Umrühren mit so viel salpetersaurer Silberlösung versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer werde nach dem Absetzen auf einem Filter bei möglichstem Lichtabschluss gesammelt, mehrfach mit kleinen Quantitäten kalten Wassers nachgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst, über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet, dann ein genau gewogener Theil desselben (0,2 bis 0,3 g) vorsichtig im Porcellantiegel geglüht und schliesslich der aus metallischem Silber bestehende Rückstand gewogen. Reines baldriansaures Silber hinterlässt beim Glühen 51,67 Proc. metallisches Silber, wogegen die Silbersalze der Buttersäure und Essigsäure, die beim Schütteln der Baldriansäure mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge besonders gelöst werden, beträchtlich mehr Silber enthalten: buttersaures Silber 55,38 Proc. Ag, essigsaures Silber 64,67 Proc. Ag.

Die Anwesenheit der Essigsäure lässt sich auch auf folgende Weise nachweisen: man neutralisire die wässerige Lösung der Baldriansäure genau mit Ammoniak und versetze sie alsdann mit so viel verdünnter Eisenchloridlösung, als dadurch noch eine Fällung von baldriansaurem Eisen entsteht. Bei Abwesenheit von Essigsäure ist die über dem entstandenen Niederschlage stehende Flüssigkeit ungefärbt, anderenfalls zeigt sie eine Rothfärbung von gebildetem essigsauren Eisenoxyd. Ameisensäure giebt die gleiche Reaction.

Die wässerige Lösung der Baldriansäure erleide weder durch Chlorbaryumlösung: Schwefelsäure —, noch durch Silbernitratlösung: Salzsäure — eine Trübung.

Der Gehalt der Baldriansäure an reiner Säure: $C^5H^{10}O^2$, lässt sich auch leicht durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (1 ccm = 0,0102 g $C^5H^{10}O^2$) ermitteln (vergl. Essigsäure).

Anwendung. Die Baldriansäure findet als Hydrat: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, sowie in Gestalt einiger Salze beschränkte arzneiliche Anwendung. Der Isoamyläther derselben ist unter dem Namen „Aepfelöl“ im Gebrauche (siehe dort).

Die baldriansauren Salze — Valerianate — gleichen im Allgemeinen in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften denen der Isovaleriansäure (siehe oben). Die verhältnissmässig kleine Beimengung von optisch activer, rechtsdrehender Methyl-Aethyl-Essigsäure ist in dieser Beziehung meist nur von geringem Einflusse.

Das **Ammoniumvalerianat**: $C^5H^9(NH^4)O^2$ (*Ammonium valerianicum*), findet in Gestalt einer wässerigen Lösung — *Liquor ammonii valerianici* — zeitweilig arzneiliche Anwendung. Zur Darstellung dieser Lösung neutralisire man 15 Thle. officineller Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, mit Ammoniakflüssigkeit und verdünne alsdann die Flüssigkeit auf 100 Thle.

Die auf vorstehende Weise bereitete Lösung enthält, entsprechend dem *Liquor ammonii acetici*, 15 Proc. $C^5H^9(NH^4)O^2$.

Wismuthvalerianat.

Bismuthum valerianicum Pharm. germ. Ed. I., basisches Wismuthvalerianat.

Unter obiger Bezeichnung war nach der *Pharm. germ. Ed. I.* ein Basisch-Wismuthvalerianat officinell, dessen Zusammensetzung jedoch wohl kaum einer bestimmten Formel entsprach. Der Gehalt desselben an Wismuth und an Baldriansäure war ein schwankender, je nach der Natur des angewendeten Basisch-Wismuthnitrats und je nach der Temperatur, welche bei der Bereitung innegehalten wurde. Wegen dieser Unsicherheit in der Zusammensetzung ist daher dies Präparat als ein für den arzneilichen Gebrauch wenig geeignetes zu bezeichnen.

Darstellung. 32 Thle. Basisch-Wismuthnitrat reibe man in einer Porcellanschale mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei an, füge demselben eine Lösung von 9 Thln. Baldriansäure in 30 Thln. Wasser und 12 Thln. reinen krystallisirten Natriumcarbonats zu, und digerire alsdann das Gemisch eine Stunde lang bei gelinder Wärme. Nach dem Erkalten sammele man den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat keine Salpetersäurereaction mehr liefert und trockene denselben alsdann bei gewöhnlicher Temperatur.

Da zur Neutralisation von 9 Thln. der officinellen Baldriansäure: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$, nur 10,7 Thle. krystallisirter Soda erforderlich sind:

$$\underset{(240)}{2[C^5H^{10}O^2 + H^2O]} + \underset{(286)}{[Na^2CO^3 + 10H^2O]} = 2C^5H^9NaO^2 + CO^2 + 13H^2O,$$

so wird bei der Darstellung nach obigen Mengenverhältnissen nicht allein das gebildete Natriumvalerianat, sondern auch das überschüssige Natriumcarbonat zersetzend auf das Basisch-Wismuthnitrat einwirken und hierdurch ein sehr basisches, d. h. an Wismuth reiches, an Baldriansäure armes Präparat erhalten werden.

Eigenschaften. Das Wismuthvalerianat (*Pharm. germ. Ed. I.*) ist ein weisses, nach Baldriansäure riechendes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Salzsäure oder Salpetersäure, unter Abscheidung von Baldriansäure, löst. Nach der *Pharm. germ. Ed. I.* soll das Präparat ungefähr 79 Proc. Wismuthoxyd: Bi^2O^3, enthalten, was bei den käuflichen Wismuthvalerianaten jedoch nur selten der Fall ist (etwa 73 bis 75 Proc.).

Ein **Wismuthvalerianat** der Formel $C^5H^9(BiO)O^2$ dürfte sich, entsprechend dem Wismuthsalicylat (siehe dort), durch Digestion von frisch bereitetem Wismuthhydroxyd (aus 484 Thln. $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$ dargestellt) mit Valeriansäurehydrat (180 Thle. $C^5H^{10}O^2 + H^2O$) darstellen lassen.

Prüfung. Ausser durch vorstehende Eigenschaften ergiebt sich die gute Beschaffenheit des Wismuthvalerianats durch folgende Kennzeichen:

Die salpetersaure Lösung des zu prüfenden Präparates werde weder durch einen Tropfen Silberlösung: Chlormetall —, noch durch einige Tropfen Baryumnitratlösung: schwefelsaures Salz — getrübt.

Beim Verdunsten eines wässerigen Auszuges des zu untersuchenden Präparates verbleibe kein wägbarer feuerbeständiger Rückstand: Natriumsalz —.

Salpetersäure. Eine Probe des Präparates werde mit Wasser angeschüttelt, die Mischung mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt und alsdann mit Eisenvitriollösung geschichtet. Es trete hierbei keine oder doch nur eine sehr schwache bräunliche Zone auf.

Zur Bestimmung des Wismuthgehaltes durchfeuchte man eine genau abgewogene Menge des Präparates (etwa 1 g) in einem Porcellantiegel mit Salpetersäure, verdampfe dieselbe auf einer kleinen Flamme, glühe alsdann den Rückstand und wäge das schliesslich zurückbleibende Wismuthoxyd: Bi^2O^3, nach dem Erkalten.

Bleivalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Pb$, wird erhalten, wenn man Baldriansäure bei mässiger Wärme mit Bleioxyd neutralisirt. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum scheidet es sich in glänzenden, leicht löslichen, schuppigen Krystallen aus, welche in der Wärme leicht zersetzt werden.

Magnesiumvalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Mg$ (*Magnesium valerianicum*), bildet leicht lösliche, süss schmeckende, prismatische Krystalle, wenn eine mit Magnesiumcarbonat neutralisirte Baldriansäurelösung langsam verdunstet wird.

Zinkvalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$.

Moleculargewicht: 303.

(In 100 Thln., C: 39,61; H: 5,94; O: 21,12; Zn: 21,45; H^2O: 11,88.)

Syn.: *Zincum valerianicum*, Zinkvalerianat.

Geschichtliches. Das Zinkvalerianat wurde zuerst von Trommsdorff (1833) dargestellt und näher untersucht. Prinz Louis Lucian Bonaparte empfahl es 1842 zum arzneilichen Gebrauche.

Darstellung. a) 8 Thle. reinen käuflichen Zinkoxyds reibe man mit wenig Alkohol zu einem gleichmässigen Brei an, füge demselben 24 Thle. officineller Baldriansäure zu und lasse die Mischung, unter zeitweiligem Umrühren, bei mässiger Wärme einige Zeit lang stehen. Die auf diese Weise entstehende krystallinische, aus Zinkvalerianat bestehende Masse werde durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol (2 Thle. Alkohol, 1 Thl. Wasser) bei einer 60 bis 70° C. nicht übersteigenden Temperatur gereinigt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen. Die Mutterlauge liefert bei vorsichtiger Verdunstung neue Krystallisationen:

$$\underset{(81)}{ZnO} + \underset{(240)}{2(C^5H^{10}O^2 + H^2O)} = \underset{(303)}{[(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O]} + H^2O$$

b) 12 Thle. officineller Baldriansäure werden mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisirt und alsdann unter Umrühren mit einer Lösung von 11 Thln. Zinkacetat in der dreifachen Menge Wassers versetzt:

$$\underset{(=240\text{ Baldriansäurehydrat})}{2C^5H^9(NH^4)O^2} + \underset{(219)}{[(C^2H^3O^2)^2Zn + 2H^2O]}$$
$$= \underset{(303).}{[(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O]} + 2C^2H^3(NH^4)O^2$$

Nach mehrstündigem Stehen sammele man den Krystallbrei auf einem Filter, wasche ihn nach dem Abtropfen mehrmals mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, presse ihn und reinige ihn durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol [siehe oben unter a)].

An Stelle von 11 Thln. Zinkacetat können auch 14,3 Thle. Zinksulfat zur Umsetzung verwendet werden.

Eigenschaften. Das Zinkvalerianat bildet weisse, glänzende, sich fettig anfühlende, schwach nach Baldrian riechende Krystallschuppen von süsslichem, etwas zusammenziehendem Geschmacke. Von Wasser werden die Krystalle nur langsam benetzt. Sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 90 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Etwas leichter, als in Wasser, löst sich das Zinkvalerianat in Alkohol auf, jedoch nur wenig in Aether. Erwärmt man die kalt gesättigte wässerige Lösung auf 50 bis 60° C., so scheidet sich ein Theil des gelösten Salzes wieder aus, um sich jedoch beim Erkalten von Neuem zu lösen. Beim Kochen scheidet die wässerige Lösung ein unlösliches basisches Salz ab. Die Bildung des letzteren erfolgt auch bei längerer Aufbewahrung des Salzes an der Luft oder beim Erwärmen desselben. Zwischen 80 und 90° C. fängt das krystallisirte Zinkvalerianat an zusammenzusintern, unter Abgabe seines Krystallwassers und Verlust von etwas Baldriansäure. Ueber Schwefelsäure verliert es bei gewöhnlicher Temperatur sein Krystallwasser vollständig.

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Zinkvalerianats bei einer Temperatur von etwa 70° C. scheiden sich allmälig an der Oberfläche der Flüssigkeit beträchtliche Mengen blätteriger Krystalle eines basischen Salzes aus.

Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das Zinkvalerianat unter Abscheidung von Baldriansäure.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Zinkvalerianats ergiebt sich, ausser durch das Aeussere, zunächst durch die richtige Zusammensetzung: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$. Zur Ermittelung derselben trockene man eine genau gewogene Menge (etwa 1 g) über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte. Der Gewichtsverlust betrage annähernd 11,9 Proc. Das von Krystallwasser befreite Präparat werde alsdann mit Salpetersäure durchfeuchtet, letztere auf einer kleinen Flamme verdunstet, der Rückstand geglüht und das zurückbleibende Zinkoxyd: ZnO, nach dem Erkalten schliesslich gewogen. Letzteres betrage 30,3 Proc. für das entwässerte Salz: $(C^5H^9O^2)^2Zn$, 26,8 Proc. für das ursprüngliche, krystallwasserhaltige Salz: $(C^5H^9O^2)^2Zn + 2H^2O$.

Eine Beimengung von basischem Salz, sowie von Zinkbutyrat: [$(C^4H^7O^2)Zn$: 33,9 Proc. ZnO], oder von Zinkacetat, [$(C^2H^3O^2)^2Zn$: 44,3 Proc. ZnO], würde sich durch einen grösseren Gehalt an Zinkoxyd zu erkennen geben.

Die Gegenwart von Zinkacetat lässt sich auch in der Weise darthun, dass man eine Probe des zerriebenen Präparates mit der zwei- bis dreifachen Menge Wassers schüttelt und das Filtrat alsdann mit so viel verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Bei Abwesenheit von essigsaurem Salz ist die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit ungefärbt, wogegen sie anderenfalls eine mehr oder minder rothe Farbe besitzt.

In Ammoniak- und in Ammoniumcarbonatlösung sei das Präparat vollkommen löslich: fremde Metallsalze, Calciumsalz —. Die hierdurch erzielte Lösung werde durch wenig Natriumphosphat, auch nach längerer Zeit, nicht getrübt: Magnesiumsalz —.

Schwefelwasserstoff bewirke in der wässerigen oder ammoniakalischen Auflösung des zu prüfenden Salzes eine rein weisse Fällung von Schwefelzink. Das Filtrat davon hinterlasse beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand: Natriumsalz etc. Die salzsaure Lösung des Zinkvalerianats werde durch Chlorbaryum nicht getrübt: Zinksulfat.

Eisenoxydvalerianat, *Ferrum oxydatum valerianicum*. Zur Darstellung dieser Verbindung neutralisire man Baldriansäure mit Ammoniakflüssigkeit, verdünne die so erzielte Lösung mit der 30 fachen Menge Wasser und füge unter Umrühren so lange verdünnte Eisenchloridlösung (1 : 40) zu, als dadurch noch eine weitere Fällung bewirkt wird. Der entstandene braune Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Die von dem Eisenoxydvalerianat abfiltrirte Flüssigkeit enthält freie Valeriansäure und liefert daher nach der Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Eisenchloridlösung eine neue Menge dieser Verbindung.

Das auf diese Weise gewonnene Eisenoxydvalerianat ist ein basisches Salz mit einem Gehalte von etwa 27 Proc. Fe^2O^3. Es ist ein rothbraunes, amorphes, schwach nach Baldrian riechendes und schmeckendes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Durch kochendes Wasser wird es, unter Abgabe von Baldriansäure, zersetzt.

Aluminiumvalerianat scheidet sich in weissen, unlöslichen Flocken aus, wenn man Lösungen äquivalenter Mengen von Aluminiumsulfat und Natrium- oder Ammoniumvalerianat zusammenbringt.

Kupfervalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Cu$, entsteht als ein grüner, in Wasser schwer löslicher Niederschlag beim Vermischen nicht zu verdünnter Lösungen äquivalenter Mengen von Natriumvalerianat und Kupfersulfat. Bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung resultirt das Salz in dunkelgrünen, würfelartigen Krystallen.

Versetzt man eine Lösung von Kupferacetat mit freier Baldriansäure, so wird die Flüssigkeit beim Schütteln nahezu entfärbt, während auf derselben dunkelgrüne Oeltropfen einer Lösung von Kupfervalerianat in Baldriansäure schwimmen, die beim Stehen an der Luft, schneller bei weiterem Zusatze von Kupferacetatlösung, ein blaugrünes Pulver von Kupfervalerianat fallen lassen.

Quecksilberoxydvalerianat: $(C^5H^9O^2)^2Hg$, scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Natriumvalerianat und Quecksilberoxydnitrat oder auch Quecksilberchlorid.

Capronsäuren: $C^6H^{12}O^2$ oder $C^5H^{11}—CO.OH$.

(Hexylsäuren, Amylcarbonsäuren, Pentylcarbonsäuren.)

Von den acht theoretisch möglichen Säuren der Formel $C^6H^{12}O^2$ sind bis jetzt sieben dargestellt worden:

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Normale Capronsäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$	205° C.	0,9294 bei 20°
Isocapronsäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH—CH^2—CH^2—CO.OH$	199 bis 200° C.	0,925 bei 20°
Diäthylessigsäure: $\frac{CH^3—CH^2}{CH^3—CH^2}>CH—CO.OH$	195° C.	0,945 bei 19°
Methyl-Propyl-Essigsäure: $\frac{CH^3—CH^2—CH^2}{CH^3}>CH—CO.OH$	193° C.	0,9279 bei 18°
Methyl-Isopropyl-Essigsäure: $\frac{(CH^3)^2=CH}{CH^3}>CH—CO.OH$	190° C.	0,928 bei 15°

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Dimethyl-Aethyl-Essigsäure:		
$\frac{CH^3-CH^2}{(CH^3)^2}>C-CO.OH$	187° C.	—
Methyl-Aethyl-Propionsäure:		
$\frac{C^2H^5}{CH^3}>CH-CH^2-CO.OH$	197° C.	0,930 bei 15°

Normale Capronsäure: $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CO.OH$ (Butylessigsäure, Gährungscapronsäure), findet sich im freien Zustande im Schweisse, im rohen Holzessig und in den Blüthen von *Satyrium hircinum.* Als Glycerid kommt sie vor in der Butter, im Cocosnussöl und in verschiedenen anderen Fetten. Auch in den Früchten von *Gingko biloba* und in der Wurzel von *Arnica montana* ist Normal-Capronsäure aufgefunden worden. Normal-Capronsäure entsteht auch in beträchtlicher Menge bei der Buttersäuregährung des Zuckers, der Weizenkleie etc., bei der Fäulniss und Oxydation der Eiweisskörper, bei Oxydation der Fette etc. Bei diesen Vorkommnissen der Capronsäuren ist es jedoch noch unsicher, ob dieselben sämmtlich als solche der Normal-Capronsäure oder zum Theil auch als solche der Isocapronsäure anzusprechen sind. Zur Darstellung der Normal-Capronsäure unterwirft man den primären Normal-Hexylalkohol (siehe S. 243) der Oxydation oder kocht das Normal-Capronitril: $C^5H^{11}-CN$ (Cyanamyl), mit alkoholischer Kalilösung, oder reinigt die hochsiedenden Antheile der Gährungsbuttersäure durch wiederholte Fractionirung.

Die Normal-Capronsäure ist eine farblose, ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von unangenehmem Geruche. Sie siedet bei 205° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,9294 bei 20° C. Bei starker Abkühlung (—18° C.) erstarrt die Normal-Capronsäure zu einer krystallinischen Masse.

Calciumcapronat: $(C^6H^{11}O^2)^2Ca + H^2O$, kleine Blättchen, in Wasser 1 : 37 löslich.

Isocapronsäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CH^2-CO.OH$ (Isobutylessigsäure), wird aus Isocapronitril: $C^5H^{11}-CN$ (Cyan-Isoamyl), durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung, sowie aus Terebinsäure durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° C. erhalten.

Die Isocapronsäure ist ein farbloses, der Normal-Capronsäure sehr ähnliches Oel, welches bei 199 bis 200° C. siedet und bei 20° C. ein specif. Gewicht von 0,925 besitzt. Calciumisocapronat: $(C^6H^{11}O^2)^2Ca + 3H^2O$, Blättchen, in Wasser 1 : 17 löslich.

Die Methyl-Propylessigsäure ist in der Harzessenz (den Destillationsproducten des Fichtenharzes) enthalten. Sie entsteht beim Erhitzen von Isosaccharin und von Saccharin (siehe dort) mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor. Eine optisch active, rechtsdrehende Methyl-Aethyl-Propionsäure $\frac{CH^3}{C^2H^5}>CH-CH^2-CO.OH$, entsteht durch Oxydation des im Römisch-Kamillenöl vorkommenden Hexylalkohols. Siedep. 197° C.; specif. Gewicht 0,930 bei 15° C.

Leucin: $C^6H^{11}(NH^2)O^2$.

(α-Amidoisocapronsäure, Amidocapronsäure.)

In naher Beziehung zu der Isocapronsäure steht nach dem Stande unserer jetzigen Kenntnisse das physiologisch sehr wichtige Leucin, welches aufzufassen ist als optisch active α-Amido-Isocapronsäure: $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-CH(NH^2)-CO$

OH, d. h. Isocapronsäure, in der ein Atom Wasserstoff in der α-Stellung (benachbart der CO . OH-Gruppe) durch die Amidogruppe: NH^2, ersetzt ist.

Das Leucin findet sich zum Theil als normales, zum Theil als krankhaftes Product in der Leber, der Milz, der Pankreasdrüse, dem Lungengewebe, dem Magensafte etc. Auch in den Kartoffelknollen, in den Keimen der Wicken und der Kürbisse, in der Hefe, in dem Safte von *Chenopodium album* (Chenopodin), in der Melasse kommt dasselbe vor. Leucin soll sich auch in Schmetterlingsraupen, Spinnen, Krebsen etc. finden.

Das Leucin entsteht als charakteristisches Zersetzungsproduct aller Eiweisskörper und des Leimes, wenn dieselben der Fäulniss, der Einwirkung des Pankreasdrüsenfermentes, verdünnter Säuren oder Aetzalkalien unterworfen werden. Ob diese Leucine verschiedenen Ursprungs jedoch sämmtlich als α-Amido-Isocapronsäure aufzufassen sind, ist vorläufig noch unentschieden.

Zur Darstellung des Leucins kocht man 2 Thle. Hornspäne mit 5 Thln. Schwefelsäure und 13 Thln. Wasser 24 Stunden lang, neutralisirt mit Kalkmilch, filtrirt und fällt aus dem Filtrat den Kalk genau mit Oxalsäure aus. Beim Eindampfen scheidet sich zunächst Tyrosin, bei weiterer Concentration Leucin aus, welches dann durch Umkrystallisiren aus ammoniakhaltigem Alkohol zu reinigen ist.

Das aus Conglutin, Kürbiseiweiss, Leim, Hornspänen und Hämoglobineiweiss dargestellte Leucin krystallisirt in farblosen, glänzenden, sich fettig anfühlenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, welche sich bei 19° C. im 45,8 fachen Gewichte kalten Wassers und erst im 1040 fachen Gewichte kalten Alkohols lösen. In Aether und in Chloroform ist es unlöslich. Das aus Caseïn und Hefe dargestellte Leucin löst sich bei 19° C. schon in 29 Thln. Wasser. Obige Leucine schmelzen alle bei etwa 170° C. und sublimiren dabei theilweise, ohne Zersetzung. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie in Isoamylamin: $C^5H^{11} . NH^2$, und Kohlensäureanhydrid.

Rauchende Jodwasserstoffsäure führt obige Leucine bei längerem Erhitzen auf 150° C. in Isocapronsäure über. Salpetrige Säure bildet optisch active Oxyisocapronsäure: $C^6H^{11}(OH)O^2$ (Leucinsäure) vom Schmelzp. 73° C. Schmelzendes Aetzkali zerlegt das Leucin allmälig, unter Entwickelung von Ammoniak und Wasser, in Isovaleriansäure und Kohlensäure, welche als Kaliumsalze zurückbleiben. Kalilauge (1 : 3) und Barytwasser sind bei Siedehitze ohne Einwirkung. In salzsaurer Lösung sind obige Leucine rechtsdrehend, in wässeriger Lösung dagegen linksdrehend. Die aus Conglutin, Kürbiseiweiss, Leim, Hornspänen, Caseïn und Hefe dargestellten Leucine ergeben in salzsaurer Lösung $\alpha_D = + 17,4^0$ Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150 bis 160° gehen dieselben in inactive α-Amido-Isocapronsäure (siehe unten) über. Die gleiche Verbindung entsteht durch Einwirkung von Barytwasser auf die Eiweissstoffe bei 160°. Wird diese inactive α-Amido-Isocapronsäure in wässeriger Lösung der Einwirkung von *Penicillium glaucum* ausgesetzt, so geht sie in ein optisch actives Leucin wieder über, welches in salzsaurer Lösung jedoch linksdrehend ist: $\alpha_D = -17,4^0$.

Das Leucin vereinigt sich, ähnlich wie das Glycocoll, mit Säuren und mit Basen zu Salzen.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Brom-Normal-Capronsäure und auf α-Bromisocapronsäure: $C^6H^{11}BrO^2$, gebildeten Amidocapronsäuren: $C^6H^{11}(NH^2)O^2$ (künstlichen Leucine), haben grosse Aehnlichkeit mit dem Leucin anderer Provenienz. Diese künstlichen Leucine sind optisch inactiv, werden aber durch Einwirkung von *Penicillium glaucum* optisch activ.

Die inactive α-Amido-Normalcapronsäure löst sich bei 16° C. in 79,5 Thln. Wasser; *Penicillium glaucum* erzeugt daraus ein Leucin, welches in salzsaurer Lösung links dreht: $\alpha_D = -26^0$. Die inactive α-Amido-Isocapronsäure löst sich bei 15° C. in 105,9 Thln. Wasser; *Penicillium glaucum* führt sie in ein Leucin über, welches in salzsaurer Lösung links dreht: $\alpha_D = -17{,}4^0$ (siehe oben). Ueber die Oxycapronsäuren, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure aus den inactiven Amidocapronsäuren dargestellt werden können, siehe Oxysäuren.

Eine Diamidocapronsäure: $C^6H^{10}(NH^2)^2O^2$, wird neben der in flachen Prismen krystallisirenden Diamidoessigsäure: $CH(NH^2)^2—CO.OH$, und anderen Verbindungen gebildet beim Kochen von Caseïn, Leim, Conglutin etc. mit Salzsäure und Chlorzink. Die Diamidocapronsäure (Lysin) bildet eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Masse von basischen und zugleich sauren Eigenschaften.

Oenanthylsäuren: $C^7H^{14}O^2$ oder $C^6H^{13}—CO.OH$.

(Heptylsäuren, Hexylcarbonsäuren.)

Von den 17 theoretisch möglichen Säuren $C^7H^{14}O^2$ sind nur sehr wenige bekannt.

Die Normal-Oenanthylsäure:

$$CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$$

(Normal-Heptylsäure), entsteht bei der Destillation des Colophoniums, bei der Oxydation mancher Fette, besonders des Ricinusöls, ebenso bei der Oxydation der Oelsäure mit Salpetersäure. Sie wird dargestellt durch Kochen von normalem Oenanthonitril: $C^6H^{13}—CN$ (Cyanhexyl), mit Kalilauge, durch Oxydation des Normal-Heptylalkohols (s. S. 244), oder am bequemsten durch Oxydation ihres Aldehyds, des Oenanthols (s. S. 305), [3 Thle. $K^2Cr^2O^7$, 4,5 Thle. H^2SO^4, 9 Thle. H^2O, 3 Thle. $C^7H^{14}O$, mehrere Stunden lang gekocht].

Die Normal-Oenanthylsäure, welche auch beim Erhitzen von Dextrose- und von Isodulcitcarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure entsteht, bildet ein farbloses, fettartig riechendes Oel, welches bei 222 bis 223° C. siedet und in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das specifische Gewicht derselben beträgt 0,9183 bei 20° C.

Von den Isomeren der Normal-Oenanthylsäure seien erwähnt: Isoönanthylsäure oder Methyl-Butyl-Essigsäure: $\begin{matrix}CH^3—CH^2—CH^2—CH^2\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH—CO.OH$ (Siedepunkt 211,5° C., specif. Gewicht 0,9138 bei 21° C.); Methyl-Diäthyl-Essigsäure: $\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\CH^3\end{matrix}\!\!>C—CO.OH$ (Siedepunkt 207 bis 208° C.).

Caprylsäuren: $C^8H^{16}O^2$ oder $C^7H^{15}—CO.OH$.

(Octylsäuren, Heptylcarbonsäuren.)

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Caprylsäuren ist nur die Normal-Caprylsäure von praktischer Wichtigkeit.

Normal-Caprylsäure: $C^8H^{16}O^2$, kommt frei vor im Schweiss, sowie in Gestalt von zusammengesetzten Aethern in dem Fuselöle des Weines und des Rüben-, Korn- und Maisbranntweines. Als Glycerid findet sie sich in der Ziegen- und Kuhbutter, im Cocosnussöl und in manchen anderen thierischen und pflanzlichen Fetten. Die Normal-Caprylsäure entsteht bei der Fäulniss der Eiweisskörper, sowie bei der trockenen Destillation der Oelsäure, der Fette und

anderer kohlenstoffreicher Substanzen. Sie wird dargestellt durch Oxydation des Normal-Caprylalkohols (siehe S. 244), oder durch Verseifung des Cocosnussöles mit Natronlauge, Destillation der hierbei erhaltenen fettsauren Salze mit verdünnter Schwefelsäure und wiederholte Fractionirung der hierbei erhaltenen Säuren.

Die Normal-Caprylsäure ist eine farblose, schweissartig riechende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die erst gegen 16° C. wieder schmilzt. Sie siedet bei 236 bis 237° C. und besitzt bei 20° C. ein specif. Gewicht von 0,914. In Wasser ist sie kaum löslich.

Pelargonsäuren: $C^9H^{18}O^2$ oder C^8H^{17}—CO . OH.

(Nonylsäuren, Octylcarbonsäuren.)

Normal-Pelargonsäure: $C^9H^{18}O^2$, findet sich als zusammengesetzter Aether in dem ätherischen Oele von *Pelargonium roseum*, sowie im Fuselöle des Melassenspiritus. Sie wird erhalten bei der Oxydation des in dem ätherischen Rautenöle enthaltenen Methyl-Nonylketons: CH^3—CO—C^9H^{19} (s. S. 312), beim Kochen des normalen Octylcyanids: C^8H^{17}—CN, mit Kalilauge, beim Schmelzen von Undecylensäure (siehe dort) mit der drei- bis vierfachen Menge Kalihydrat, sowie bei drei- bis vierstündigem Erhitzen gleicher Molecüle sebacinsauren Baryums und Natriummethylats: CH^3 . ONa, auf 300° C.

Die Normal-Pelargonsäure bildet eine bei 12 bis 12,5° C. schmelzende, bei 253 bis 254° C. siedende krystallinische Masse, welche bei 17,5° C. ein specif. Gewicht von 0,9068 besitzt.

Die der Pelargonsäure isomere Methyl-Hexyl-Essigsäure oder Isononylsäure: $\left.\begin{matrix}CH^3\\(C^6H^{13})\end{matrix}\right>$CH—CO . OH, siedet bei 244 bis 246° und wird bei — 11° C. noch nicht fest.

Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$ oder C^9H^{19}—CO . OH.

(Nonylcarbonsäure.)

Die Normal-Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$, kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor. Sie findet sich im Limburger Käse, im Wollfett und den Wollwaschwässern, sowie als Glycerid in der Butter, in dem Cocosnussöl und in anderen thierischen und pflanzlichen Fetten. Andere zusammengesetzte Aether der Caprinsäure finden sich in den meisten Fuselölen, besonders in dem des Weines (Oenanthäther, vergl. S. 214). Zu ihrer Darstellung dient das Weinfuselöl oder das Cocosnussöl.

Die Caprinsäure ist eine weisse, blätterige, schwach bockartig riechende Masse, welche bei 31,4° C. schmilzt und bei 268° bis 270° C. siedet.

Die durch Oxydation des Caprinalkohols: $C^{10}H^{22}O$ (Decatylalkohols, siehe S. 244), erhaltene Isocaprinsäure siedet bei 241,5° C. und erstarrt bei — 37° C. noch nicht.

Undecylsäure: $C^{11}H^{22}O^2$ oder $C^{10}H^{21}$—CO . OH, entsteht durch Oxydation des Methyl-Lauryl-Ketons: CH^3—CO—$C^{11}H^{23}$, einer bei 28° C. schmelzenden, durch trockene Destillation eines innigen Gemisches aus essigsaurem und laurinsaurem Baryum zu erhaltenden Masse. Sie wird ferner gebildet durch Erhitzen von Undecylensäure: $C^{11}H^{20}O^2$, mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor auf 200° C. Die Undecylsäure ist ein farbloser, bei 28,5° C. schmelzender Körper.

Eine der Undecylsäure sehr ähnliche Säure vom Schmelzp. 21 bis 23° C. soll als Glycerid in dem Fette der Früchte des California-Bay-tree, *Umbellularia californica*, vorkommen.

Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$ oder $C^{11}H^{23}$—CO.OH.
(Laurostearinsäure, Pichurimtalgsäure.)

Die Laurinsäure findet sich als Glycerid (Laurostearin) im Lorbeeröl, in den Pichurimbohnen, in dem Cocosnussöl, in der Butter, in dem Fette von *Coccus Axin*, in dem Knochenfette, in dem Dikabrode (Früchten von *Mangifera galonensis*) und vermuthlich in noch verschiedenen anderen Fetten. Das Fangkallakfett der Früchte von *Cylicodaphne sebifera*, welches auf Java zur Kerzenfabrikation dient, enthält 85 Proc. Laurostearin (Trilaurin). Auch im Wallrath ist eine geringe Menge Laurinsäure als zusammengesetzter Aether enthalten.

Zu ihrer Darstellung verseift man das Lorbeeröl durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Kalilauge, zersetzt das hierbei resultirende Gemenge von Kaliumsalzen verschiedener Fettsäuren mit Salzsäure und reinigt die abgeschiedenen Säuren, nach dem Trocknen, durch oftmalige Umkrystallisation aus heissem, verdünntem Alkohol, oder einfacher durch wiederholte Destillation unter stark vermindertem Drucke.

Die Laurinsäure ist eine weisse, feste, schuppig-krystallinische Masse, welche bei 43,5° C. schmilzt und bei einem Drucke von 100 mm bei 225,5° C. siedet. Bei 20° C. hat sie ein specif. Gewicht von 0,883. In Wasser ist die Säure unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. Unterwirft man das laurinsaure Calcium der trockenen Destillation, so entsteht das Keton der Laurinsäure, das Lauron: $C^{11}H^{23}$—CO—$C^{11}H^{23}$, als eine feste, bei 66° C. schmelzende Masse.

Als Isomere der Laurinsäure sind vielleicht die Hordeïnsäure (durch Destillation von 4 Thln. Gerste und 6 Thln. Schwefelsäure mit 4 Thln. Wasser darstellbar; Schmelzp. 60° C.) und eine im Cacaofett enthaltene Säure vom Schmelzp. 57,5° C. anzusehen.

Tridecylsäure: $C^{13}H^{26}O^2$ oder $C^{12}H^{25}$—CO . OH, entsteht bei der Oxydation des Methyl-Myristyl-Ketons: CH^3—CO—$C^{13}H^{27}$, einer bei 39° C. schmelzenden, durch trockene Destillation von essigsaurem und myristinsaurem Baryum sich bildenden Masse. Die Tridecylsäure ist ein schuppig-krystallinischer, bei 40,5° C. schmelzender, bei 236° C. unter 100 mm Druck siedender Körper.

Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$ oder $C^{13}H^{27}$—CO.OH.
(Myristicinsäure.)

Die Myristinsäure ist im freien Zustande enthalten in den Muscatnüssen und in dem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Iriswurzel mit Wasserdämpfen erhalten wird, als Natriumsalz in der Rindergalle. Als Glycerid (Myristicin) bildet sie den Hauptbestandtheil der Muscatbutter, des Otobafettes (*Myristica Otoba*), des Bicuhibafettes (*Myristica Bicuhiba*), sowie des Fettes anderer Myristicafrüchte. In gleicher Form findet sie sich in dem sogenannten Dikabrode (Früchten von *Mangifera galonensis*), im Cocosnussöl, in der Butter, im Fette der Coccusarten und in verschiedenen anderen Fetten. Auch im Wallrath ist eine geringe Menge Myristinsäure als Cetyläther enthalten.

Zur Darstellung der Myristinsäure dient die Muscatbutter. Dieselbe geschieht in ähnlicher Weise, wie die der Laurinsäure aus Lorbeeröl (s. oben). Die

Myristinsäure krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden, weissen Nadeln, welche bei 53,8° C. schmelzen. Im luftverdünnten Raume (100 mm Druck) destillirt sie gegen 248° C. ohne Zersetzung. In Wasser ist die Myristinsäure unlöslich; auch in Alkohol und in Aether löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Kohlensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure und Korksäure.

Durch trockene Destillation des myristinsauren Calciums entsteht das Keton der Myristinsäure, das Myriston: $C^{13}H^{27}—CO—C^{13}H^{27}$, als ein fester, bei 75° C. schmelzender Körper.

Pentadecylsäure: $C^{15}H^{30}O^{2}$ oder $C^{14}H^{29}—CO.OH$, bildet perlmutterglänzende Schuppen, welche bei 51° C. schmelzen. Sie entsteht bei der Oxydation des Coccerylalkohols (siehe S. 251) und der Coccerinsäure, sowie des Methyl-Palmityl-Ketons: $CH^{3}—CO—C^{15}H^{31}$, einer krystallinischen, bei 48° C. schmelzenden Substanz.

Ein Isomeres der Pentadecylsäure (Lactarsäure) findet sich in *Agaricus integer* und in *Lactarius piperatus* als farblose, bei 69 bis 70° C. schmelzende Nadeln. Eine Säure der Formel $C^{15}H^{30}O^{2}$: Isocetinsäure, soll auch als Glycerid in dem Oele von *Jatropha Curcas* enthalten sein; Blättchen vom Schmelzpunkt 55° C.

Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^{2}$ oder $C^{15}H^{31}—CO.OH$.

Das Glycerid der Palmitinsäure (Tripalmitin) findet sich neben den Glyceriden der Stearinsäure (Tristearin) und der Oelsäure (Triolein) in fast allen thierischen und pflanzlichen Fetten, namentlich in den festen. Besonders reich an Tripalmitin ist das aus der Frucht und den Kernen von *Elaëis guineensis* gewonnene Palmöl — daher der Name Palmitinsäure —, sowie das aus den Beeren von *Rhus succedanea* gewonnene, sogenannte japanische Wachs (siehe dort) und das Fett der Samen von *Stilligia sebifera*. Der Cetyläther der Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}$, bildet den Hauptbestandtheil des Wallraths (siehe dort), der Melissyläther der Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$, einen Bestandtheil des Bienenwachses. Im freien Zustande findet sich die Palmitinsäure im Palmöl, in dem Wachs der Beeren von *Myrica sebifera*, *M. cerifera* etc., im Lorbeeröl und vielleicht in noch einigen anderen Fetten.

Zur Darstellung der Palmitinsäure dient besonders das Palmöl, das japanische Wachs, und der Wallrath. Um Palmitinsäure aus japanischem Wachs zu gewinnen, verseift man 3 Thle. desselben durch Kochen mit 1 Thl. Kalihydrat und 1 Thl. Wasser, scheidet alsdann die Säure mit Salzsäure ab und reinigt sie durch Destillation im luftverdünnten Raume (Siedep. bei 100 mm Druck gegen 269° C.) oder durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 70 bis 75 Proc. Zur Darstellung der Palmitinsäure aus Wallrath erhitzt man ein inniges Gemenge aus 1 Thl. desselben mit 6 Thln. fein gepulverten Natronkalks im Oel- oder Paraffinbade sechs Stunden lang auf 220°, zerlegt das gebildete palmitinsaure Salz:

$$\underset{\text{Palmitinsäure-Cetyläther}}{C^{15}H^{31}—CO.OC^{16}H^{33}} + 2NaOH = \underset{\text{Palmitinsaures Natrium}}{2C^{15}H^{31}—CO.ONa} + 4H$$

durch Salzsäure und krystallisirt die abgeschiedene Säure wiederholt aus heissem Alkohol oder Eisessig um.

Die Palmitinsäure kann ferner dargestellt werden durch Erhitzen des Cetylalkohols mit Natronkalk (siehe S. 245) und durch Schmelzen der Oelsäure mit Kaliumhydroxyd:

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2KOH = C^2H^3KO^2 + C^{16}H^{31}KO^2 + 2H$$

Oelsäure — Essigsaures Kalium — Palmitinsaures Kalium.

Die Palmitinsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 62° C. schmelzen. Die geschmolzene und wieder erkaltete Säure bildet eine perlmutterglänzende Masse von schuppigem Gefüge. In Wasser ist die Palmitinsäure unlöslich, in heissem Alkohol, Aether und Eisessig löst sie sich leicht auf. Bei Luftabschluss destillirt sie gegen 390° ohne Zersetzung; leichter geht sie über bei vermindertem Luftdruck (bei 100 mm Druck gegen 269° C.). Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird die Palmitinsäure zu Oxalsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Oxyvaleriansäure und Dioxypalmitinsäure oxydirt.

Die Alkalisalze der Palmitinsäure, welche sich aus Wasser und aus Alkohol leicht als Gallerten abscheiden, bilden einen wesentlichen Bestandtheil der Seife (siehe dort). Die übrigen Metalle liefern mit der Palmitinsäure in Wasser unlösliche Salze. Bei der trockenen Destillation des palmitinsauren Calciums entsteht das Keton der Palmitinsäure, das Palmiton: $C^{15}H^{31}—CO—C^{15}H^{31}$, in kleinen, bei 84° C. schmelzenden Blättchen.

Aluminiumpalmitat ist als Verdickungsmittel für Petroleum, Schmieröl, sowie zur Appretur empfohlen worden. Durch Fällen einer wässerigen Lösung von Palmölseife mit Aluminiumsulfat dargestellt, bildet es eine harzartige, schmelzbare Masse, die leicht in Terpentinöl und Petroleumkohlenwasserstoffen löslich ist.

Isomer mit der Palmitinsäure ist die Diheptylessigsäure: $(C^7H^{15})^2CH—CO.OH$, welche beim Kochen von Diheptylacetessigäther mit Kalilauge entsteht. Schmelzp. 26 bis 27° C.

Margarinsäure: $C^{17}H^{34}O^2$ oder $C^{16}H^{33}—CO.OH$, kommt nicht, wie man früher annahm, in den Fetten vor. Sie wird künstlich dargestellt durch Kochen von Cyancetyl: $C^{16}H^{33}—CN$, mit Kalilauge, sowie durch Oxydation von Methyl-Stearylketon: $CH^3—CO—C^{17}H^{35}$.

Die Margarinsäure bildet weisse, bei 59,9° schmelzende Krystalle.

Isomer mit der Margarinsäure ist die Daturinsäure: $C^{17}H^{34}O^2$, welche als Glycerid in dem fetten Oele der Samen von *Datura Stramonium* vorkommt. Feine, in Alkohol ziemlich leicht lösliche, bei 55° C. schmelzende Nadeln.

Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$ oder $C^{17}H^{35}—CO.OH$.

(Stearophansäure, Bassiasäure, Talgsäure, Cetylessigsäure.)

Die Stearinsäure findet sich im freien Zustande in dem Fette der Kokkelskörner und vermuthlich noch in vielen anderen Fetten. Das Glycerid der Stearinsäure (Tristearin) kommt in den meisten pflanzlichen und in allen thierischen Fetten vor, besonders reichlich in den Fetten härterer Consistenz, den sogenannten Talgarten. In diesen Fetten ist das Tristearin jedoch nie in reinem Zustande vorhanden, sondern stets gemengt mit grösseren oder kleineren Quantitäten der Glyceride der Palmitinsäure (Tripalmitin) und der Oelsäure (Triolein).

Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure, bildet den Hauptbestandtheil der Stearinkerzenmasse. Zur Darstellung derselben wird ausgeschmolzener Hammeltalg oder anderes festes Fett durch gespannten Wasserdampf unter Mitwirkung der sogenannten Kalkverseifung oder der Schwefelsäureverseifung (siehe S. 252) in Glycerin und in ein Gemisch von freier Stearin-

säure, Palmitinsäure und Oelsäure zerlegt. Das Glycerin lässt sich vermöge seiner Löslichkeit in Wasser leicht von den Fettsäuren trennen, welche sich an der Oberfläche der heissen wässerigen Flüssigkeit ölartig abscheiden und daher nach dem Erkalten als fester Kuchen abgehoben werden können. Um letzteren von der beigemengten flüssigen Oelsäure zu befreien, wird die Masse mittelst hydraulischer Pressen zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 30 bis 40⁰ ausgepresst. Die auf diese Weise gewonnene Masse, welche im Wesentlichen aus einem Gemische von Stearinsäure und Palmitinsäure besteht, dient nach Zusatz von etwas Wachs oder Paraffin (um die Krystallisation zu verhindern) direct zur Kerzenfabrikation.

Um aus dieser rohen, mit Palmitinsäure gemischten Stearinsäure reine Stearinsäure zu gewinnen, löst man dieselbe in Alkohol und unterwirft die Lösung der partiellen Fällung mit Baryumacetat (vergl. S. 318), oder unterwirft das Säuregemisch der wiederholten fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume.

Die reine Stearinsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern, welche bei 69,2⁰ C. zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten zu einer schuppig-krystallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen destillirt die Stearinsäure nur zum Theil unverändert über. Unter vermindertem Druck (bei 100 mm Druck gegen 287⁰ C.), und mit gespannten Wasserdämpfen lässt sich die Stearinsäure leicht ohne Zersetzung destilliren. In Wasser ist die Stearinsäure unlöslich; auch von kaltem Alkohol wird nur wenig gelöst. Grösser ist ihre Löslichkeit in heissem Alkohol und in Aether. Durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Stearinsäure in Eisessig mit rauchender Salpetersäure, wird Isonitrostearinsäure: $C^{18}H^{35}(NO^2)O^2$, gebildet, welche sich bei der Verdünnung mit Wasser als gelbes Oel ausscheidet.

Ein Gemisch aus Stearinsäure und Palmitinsäure zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt, als man nach den Schmelzpunkten der reinen Säuren erwarten sollte. Ein Gemisch aus 9 Thln. Stearinsäure und einem Theil Palmitinsäure schmilzt z. B. bei 67,2⁰ C., ein Gemisch aus gleichen Theilen beider Säuren bei 56,6⁰ C. etc.

Die Alkalisalze der Stearinsäure, Alkalistearate, sind in Wasser und in Alkohol löslich. Dieselben zeichnen sich jedoch nur durch eine geringe Krystallisationsfähigkeit aus, da ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen leicht gelatiniren. Durch sehr viel Wasser erleiden sie eine Zersetzung unter Abscheidung eines sauren Salzes (siehe unter Seife). Die Alkalisalze der Stearinsäure bilden einen wesentlichen Bestandtheil der Seife (siehe dort).

Die übrigen Salze der Stearinsäure sind sämmtlich in Wasser unlöslich. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht neben anderen Producten das Keton der Stearinsäure, das Stearon: $C^{17}H^{35}—CO—C^{17}H^{35}$, welches aus heissem Aether in glänzenden, bei 87,8⁰ C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Gegen Oxydationsmittel verhält sich die Stearinsäure ähnlich wie die Myristicin- und Palmitinsäure.

Anwendung. Die rohe, gewöhnlich als Stearin bezeichnete Stearinsäure (Schmelzp. 60 bis 65⁰ C.) findet, ausser zur Fabrikation der Stearinkerzen, Verwendung als Zusatz zu Salben und Pomaden, sowie als Zusatz zur Stärke, um den damit gestärkten Gegenständen einen grösseren Glanz zu verleihen.

Prüfung. Die Brauchbarkeit der rohen Stearinsäure zu diesen Zwecken ergiebt sich durch die rein weisse Farbe, die Löslichkeit in heissem Alkohol, den Schmelzpunkt und die Abwesenheit von Talg etc. Zum Nachweise letzterer Verunreinigung neutralisire man die heisse alkoholische Lösung der zu prüfenden Stearinsäure mit Aetznatron oder mit Natriumcarbonat, verdampfe die

Flüssigkeit zur Trockne und ziehe alsdann den Rückstand mit kaltem Chloroform aus. Beim Verdunsten dieses Auszuges verbleibe kein oder doch nur ein sehr geringer Rückstand.

Isomer mit der Stearinsäure ist die künstlich, durch Erhitzen von Dioctylmalonsäure: $(C^8H^{17})^2 : C : (CO . OH)^2$, dargestellte Dioctylessigsäure: $(C^8H^{17})^2 : CH—CO . OH$ (Isostearinsäure), Schmelzp. 38,5° C.

Die Cetylessigsäure: $C^{16}H^{33} . CH^2—CO . OH$, erhalten durch Erhitzen von Cetylmalonsäure: $C^{16}H^{33} . CH(CO . OH)^2$, auf 120 bis 130° C., oder durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Cetylacetessigäther, ist identisch mit Stearinsäure. Das Gleiche gilt von der sogenannten Medullinsäure des Knochenmarkfettes.

Ammoniumstearat: $C^{18}H^{35}(NH^4)O^2$, wird als eine weisse, fast geruchlose Masse erhalten, wenn geschmolzene oder gepulverte Stearinsäure so lange in einer Atmosphäre von Ammoniak aufbewahrt wird, bis keine Absorption mehr stattfindet. Das Ammoniumstearat zeichnet sich durch geringe Beständigkeit aus, indem es leicht, unter Abgabe von Ammoniak, in saure Salze übergeht.

Kaliumstearat: $C^{18}H^{35}KO^2$, stellt man dar, indem man Stearinsäure mit der Lösung einer gleichen Gewichtsmenge von Kaliumhydroxyd in 20 Thln. Wasser digerirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystallkörner presst man aus und krystallisirt sie aus heissem Alkohol um. Auch durch Erwärmen der Stearinsäure mit wässeriger Kaliumcarbonatlösung, Eindampfen der klaren Flüssigkeit zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol lässt sich das Kaliumstearat rein erhalten.

Das Kaliumstearat bildet glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, die wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Durch Wasser zersetzt sich das Salz, indem auf Zusatz grosser Wassermengen sich Krystallschuppen eines sauren Salzes abscheiden.

Natriumstearat: $C^{18}H^{35}NaO^2$, erhält man rein, indem man in der Wärme Stearinsäure in Alkohol löst und zu der heissen Lösung allmälig so viel von einer wässerigen Natriumcarbonatlösung setzt, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist. Hierauf verdampfe man die Lösung zur Trockne, koche den fein gepulverten Rückstand mit Alkohol aus, füge der filtrirten Lösung etwa $\frac{1}{8}$ Vol. heisses Wasser zu und lasse dann erkalten. Das Natriumstearat scheidet sich in der Kälte zunächst als Gallerte aus, die allmälig krystallinisch wird. Ist letzteres eingetreten, so werde das Salz ausgepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das Natriumstearat bildet glänzende Blättchen oder harte, durchscheinende, seifenartige Massen, die sich in 20 Thln. kochenden, 500 Thln. kalten Alkohols von 94 Proc. lösen. Durch Wasser erleidet es, ähnlich dem Kalisalze, eine Zersetzung.

Die übrigen Metallsalze der Stearinsäure werden erhalten, indem man eine alkoholische oder eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung von Natriumstearat mit der Lösung äquivalenter Mengen der betreffenden Metallsalze versetzt, und den gebildeten Niederschlag mit verdünntem Alkohol auswäscht.

Wie bereits erwähnt, sind die Salze der Stearinsäure mit den Metallen der alkalischen Erden und den Schwermetallen in Wasser unlöslich. Dasselbe gilt für kalten Alkohol und für Aether. Kochender Alkohol nimmt von einzelnen dieser Salze kleine Mengen auf, welche sich beim Erkalten krystallinisch wieder abscheiden.

Die Salze der Palmitinsäure und auch der Myristinsäure gleichen sowohl in der Darstellungsweise, als auch in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften im Wesentlichen denen der Stearinsäure.

Amidostearinsäure: $C^{18}H^{35}(NH^2)O^2$, bildet sich bei der Fäulniss des Fleisches. Warzenförmige, bei 68° C. schmelzende, weisse Masse, die unlöslich in Alkohol ist. Die hiermit isomere *α*-Amidostearinsäure, durch Einwirkung von Ammoniak auf Monobromstearinsäure gebildet, schmilzt bei 221 bis 222° C.

Nondecylsäure: $C^{19}H^{38}O^2$, ist künstlich durch Einwirkung von Kalilauge auf $C^{18}H^{37}$—CN dargestellt. Schmelzp. 66,5° C.

Arachinsäure: $C^{20}H^{40}O^2$ oder $C^{19}H^{39}$—CO.OH, kommt als Glycerid im Fette der Erdnuss (*Arachis hypogaea*), in dem Fruchtkerne von *Nephelium lappaceum*, in der Butter, im Olivenöle und in einigen anderen Fetten vor. Auch durch Schmelzen von Brassidinsäure mit Kalihydrat wird Arachinsäure gebildet. Sie krystallisirt in glänzenden, bei 75° C. schmelzenden Blättchen.

Behensäure: $C^{22}H^{44}O^2$ oder $C^{21}H^{43}$—CO.OH, findet sich als Glycerid in dem aus dem Samen von *Moringa oleifera* bereiteten Behenöl. Sie schmilzt bei 83,5° C.

Lignocerinsäure: $C^{24}H^{48}O^2$ und $C^{23}H^{47}$—CO.OH, kommt in rohem Buchenholztheerparaffin, sowie als Glycerid im Erdnussöl vor. Sie schmilzt bei 80,5° C.

Der Formel $C^{24}H^{48}O^2$ sollen auch entsprechen die Gingkosäure des Fruchtfleisches von *Gingko biloba*, Schmelzpunkt 35° C.; die Paraffinsäure, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paraffin entstehend, Schmelzpunkt 45° C. und die Carnaubasäure, als zusammengesetzter Aether im Carnaubawachse vorkommend, Schmelzpunkt 72,5° C.

Hyänasäure: $C^{25}H^{50}O^2$ oder $C^{24}H^{49}$—CO.OH, ist als Glycerid in dem Fette der Analdrüsen von *Hyäna striata* enthalten. Sie schmilzt bei 77,5° C.

Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$ oder $C^{26}H^{53}$—CO.OH*).

Die Cerotinsäure findet sich im freien Zustande in dem Carnaubawachse (Wachs von *Copernicia cerifera*), sowie in dem Bienenwachse; letzterem kann sie durch Auskochen mit starkem Alkohol entzogen werden. Als Ceryläther: $C^{26}H^{53}$—CO.O$C^{27}H^{55}$, kommt sie vor im Opiumwachs und in dem aus *Fraxinus chinensis* gewonnenen chinesischen Wachse, als Cholesterin- und Isocholesterinäther im Wollschweisse und im Lanolin.

Zur Darstellung der Cerotinsäure kocht man das Bienenwachs wiederholt mit starkem Alkohol aus, sammelt die beim Erkalten ausgeschiedene rohe Cerotinsäure, presst sie aus, um sie alsdann von Neuem in heissem Alkohol zu lösen. Letztere Lösung versetzt man hierauf mit einer heissen alkoholischen Lösung von Bleiacetat und reinigt das ausgeschiedene cerotinsaure Blei von beigemengten fremden Stoffen durch Auskochen mit Alkohol und schliesslich mit Aether. Das so gereinigte ungelöst bleibende cerotinsaure Blei wird mit starker Essigsäure zerlegt und die abgeschiedene Cerotinsäure schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Aus dem Cerotinsäure-Ceryläther, welcher im chinesischen Wachse enthalten ist, kann die Cerotinsäure, entsprechend der Darstellung der Palmitinsäure aus Wallrath (siehe S. 409), gewonnen werden. Die Cerotinsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen Körnern, die bei 78 bis 79° C. schmelzen und beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse erstarren. Bei anhaltendem Kochen

*) Vielleicht auch der Formel $C^{26}H^{52}O^2$ oder $C^{25}H^{51}$—CO.OH entsprechend.

mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,15 wird sie zu Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Heptylsäure, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Korksäure, Sebacinsäure etc. oxydirt.

Geocerinsäure: $C^{28}H^{56}O^{2}$, soll in gewissen Braunkohlen vorkommen; Schmelzpunkt 82° C.

Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^{2}$ oder $C^{29}H^{59}—CO.OH$.

Die Melissinsäure findet sich im freien Zustande in dem Carnaubawachse und im Bienenwachse. Sie wird gewonnen durch Oxydation des Melissylalkohols (siehe S. 246), indem man letzteren mit der vierfachen Menge Natronkalk mischt und alsdann einige Stunden lang auf 220° erhitzt.

Die Melissinsäure krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzenden Schuppen, welche bei 90° C. schmelzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether scheint sich die bei 90° schmelzende Melissinsäure in zwei Säuren zerlegen zu lassen, von denen die eine bei 91° C., die andere bei 88° C. schmilzt (s. Wachs).

Kohlenstoffreichere Glieder der Fettsäurereihe: $C^{n}H^{2n}O^{2}$, als die Melissinsäure, sind bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt. Eine Säure der Formel: $C^{34}H^{68}O^{2}$ soll neben Cerotinsäure frei im Bienenwachse vorkommen, ferner soll auch in dem Cacaoöle sich das Glycerid einer Säure, $C^{64}H^{128}O^{2}$: Theobromasäure, finden, was jedoch nach Traub nicht der Fall ist.

Seifen.

Als Seife bezeichnet man in des Wortes gewöhnlicher Bedeutung ein Gemisch der Alkalisalze der Stearin-, der Palmitin- und der Oelsäure. Die Seife entsteht bei der Einwirkung der heissen, wässerigen oder alkoholischen Lösung ätzender Alkalien auf die Fette, ein Gemisch der Glycerinäther der Stearinsäure (Tristearin), Palmitinsäure (Tripalmitin) und Oelsäure (Triolein), indem hierbei unter Abspaltung von Glycerin die Alkalisalze letzterer Säuren gebildet werden:

$C^{3}H^{5}(O.C^{18}H^{35}O)^{3}$	+	3 NaOH	=	$C^{3}H^{5}(OH)^{3}$	+	$3C^{18}H^{35}NaO^{2}$
Tristearin		Natriumhydroxyd		Glycerin		Stearins. Natrium
$C^{3}H^{5}(O.C^{16}H^{31}O)^{3}$	+	3 NaOH	=	$C^{3}H^{5}(OH)^{3}$	+	$3C^{16}H^{31}NaO^{2}$
Tripalmitin		Natriumhydroxyd		Glycerin		Palmitins. Natrium
$C^{3}H^{5}(O.C^{18}H^{33}O)^{3}$	+	3 NaOH	=	$C^{3}H^{5}(OH)^{3}$	+	$3C^{18}H^{33}NaO^{2}$
Triolein		Natriumhydroxyd		Glycerin		Oelsaures Natrium

Das Moleculargewicht des Tristearins ist 890, das des Tripalmitins 806 und das des Trioleins 884; ein Gemisch, welches aus je gleichen Theilen dieser drei Glyceride besteht, Moleculargewicht $\frac{890 + 806 + 884}{3} = 860$, würde somit auf 860 Thle. 120 Thle. NaOH (= 3 Mol. NaOH) bedürfen, um 888 Thle. trockene Natronseife zu liefern.

Diesen Zersetzungsprocess der Fette bezeichnet man als den Process der Verseifung oder als Saponification. Das bei dem Verseifungsprocesse gebildete Glycerin bleibt nach der Abscheidung der Seife in der sogenannten Unterlauge und kann hieraus, wie S. 253 erörtert, gewonnen werden.

Vorkommen. Kleine Mengen seifenartiger Verbindungen scheinen sich im Blute, im Chylus, in der Lymphe, in der Galle, im Eiter und auch in den Excrementen vorzufinden.

Je nach der Natur der Rohmaterialien, welche zur Herstellung der Seife verwendet werden, sind die Eigenschaften der letzteren verschiedene. Findet die Verseifung der Fette mittelst Kaliumhydroxyd statt, so resultirt stets eine weiche, unter Umständen sogar schmierige Seife — Kaliseife —, wogegen bei der Verseifung mittelst Natriumhydroxyd stets harte Seifen — Natronseifen — gebildet werden.

Je nach der Art der Fettsubstanz, welche zur Herstellung der Seife diente, unterscheidet man unter den Natronseifen besonders Talgseife und Oelseife. Von diesen besitzt die aus festen Fetten hergestellte Talgseife, vermöge ihres grösseren Gehaltes an stearinsaurem und an palmitinsaurem Natrium, eine grössere Härte als die aus flüssigen Fetten bereitete Oelseife, deren Hauptbestandtheil das ölsaure Natrium bildet. Ausser durch die grössere, bezüglich geringere Härte, unterscheiden sich die Natrontalgseife und die Natronölseife auch durch das Verhalten ihrer heiss bereiteten alkoholischen Lösungen, von denen nur die der Natrontalgseife (1 : 20) beim Erkalten gelatinirt, nicht dagegen die der Natronölseife.

Die Natronseifen zeichnen sich durch das Vermögen aus, Wasser in grosser Menge, bis zu 50 und 60 Proc., in sich aufzunehmen, ohne dabei äusserlich sehr an ihrer Festigkeit einzubüssen. Die Kaliseifen besitzen in dieser Beziehung ähnliche Eigenschaften, sie bleiben jedoch bei hohem und bei niedrigem Wassergehalte stets schmierig.

Nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalte theilt man in technischer Hinsicht die Natronseifen noch ein in Kernseifen, geschliffene Seifen und in Leimseifen oder gefüllte Seifen (siehe unten).

Die harten Seifen bilden weisse oder grauweisse, mehr oder minder feste, in dünner Schicht durchscheinende, zuweilen krystallinische, neutral reagirende Massen. Die Natronseifen verändern sich im trockenen Zustande nicht an der Luft, wogegen die Kaliseifen hygroskopisch sind. In Wasser lösen sich die Seifen, besonders in der Wärme, leicht und vollständig auf zu Flüssigkeiten, die namentlich im verdünnten Zustande stark schäumen. Die heiss bereitete, wässerige Seifenlösung erstarrt bei mässiger Verdünnung in der Kälte zu einer durchscheinenden, gelatinösen Masse. Dampft man eine derartige wässerige Seifenlösung weiter ein, so wird sie mit steigender Concentration dickflüssiger und geht allmälig in eine durchsichtige, fadenziehende, leimartige Masse, den sogenannten Seifenleim, über.

Je nach der Menge des zugesetzten Wassers ist die Zersetzung der Seife eine mehr oder minder weitgehende.

Durch Zusatz von viel Wasser wird die wässerige Seifenlösung in sich ausscheidendes saures fettsaures Alkali und gelöst bleibendes alkali-

reicheres, alkalisch reagirendes, basisch fettsaures Salz zerlegt. Beim Erwärmen löst das basisch fettsaure Alkali das ausgeschiedene saure fettsaure Alkali wieder auf. Hierdurch erklärt es sich, dass die Seifen in warmem Wasser klar löslich sind, obschon hierdurch noch eine stärkere Zerlegung eintritt, als durch kaltes Wasser.

Die basisch fettsauren Alkalien werden durch Kochsalz aus ihrer wässerigen Lösung vollständig wieder abgeschieden, ohne dass dabei Aetzalkali gebildet wird. Dass letzteres bei der Verdünnung der Seifenlösung mit viel Wasser nicht entsteht, geht auch daraus hervor, dass verdünnte Seifenlösung Calomel nicht schwärzt.

Kochsalz und andere lösliche Salze der Alkalimetalle scheiden die Seife aus ihrer wässerigen Lösung aus — Aussalzen der Seife, siehe unten —. Calcium- und Magnesiumsalze, ebenso Wasser, welches diese Verbindungen in beträchtlicher Menge enthält (sogenanntes hartes Wasser, vergl. I. anorgan. Theil, S. 144), verursachen in wässeriger Seifenlösung eine Abscheidung von fettsaurem Calcium und Magnesium — Kalk- und Magnesiaseife —. Wendet man daher hartes Wasser zum Waschen an, so kommt die Wirkung der Seife erst dann zur Geltung, nachdem durch dieselbe die in dem Wasser enthaltenen Calcium- und Magnesiumverbindungen vollständig ausgeschieden sind. Auch Kohlensäure vermag die Seife aus ihrer wässerigen Lösung abzuscheiden; stark kohlensäurehaltige Wässer eignen sich daher wenig zum Waschen mit Seife.

Die Kaliseifen werden durch Natriumsalze, z. B. durch Chlornatrium, derartig zersetzt, dass das entsprechende Kaliumsalz, bei Anwendung z. B. von Chlornatrium, Chlorkalium, gebildet wird und Natronseife entsteht. Diese Umsetzung ist jedoch keine quantitative, sondern nur eine theilweise. Auch durch die Salze der Schwermetalle erleidet die wässerige Seifenlösung, unter Abscheidung der entsprechenden fettsauren Metalle, eine Zersetzung.

In Alkohol lösen sich die Seifen, besonders in der Wärme, leicht und vollständig zu farblosen, leicht filtrirbaren Flüssigkeiten. Wie bereits oben erwähnt, gelatiniren nach dem Erkalten die alkoholischen Lösungen der Talgseifen, während dies bei denen der Oelseifen nicht der Fall ist. Bei längerer Aufbewahrung scheiden sich aus diesen Gallerten, namentlich wenn dieselben vollständig oder nahezu vollständig aus Natriumstearat bestehen, krystallinische, feste Körnchen letzterer Verbindung aus. Gallerten, welche aus Gemischen von Talg- und Oelseifen bereitet sind, zeigen hierzu weniger Neigung; derartige Seifengemische eignen sich daher besser zur Darstellung des sogenannten Opodeldok, als die reinen Talgseifen.

In Aether, Petroleumäther und Benzol lösen sich die Seifen nur in sehr geringer Menge auf.

Die Anwendbarkeit der Seife zum Waschen und Reinigen von Stoffen etc. beruht auf der bereits erwähnten Zersetzung derselben durch

Wasser in saures fettsaures Alkali und in alkalireicheres, basisches Salz. Letzteres besitzt die Fähigkeit, Fettsubstanzen zu binden und sie dadurch in Wasser löslich zu machen, während saures fettsaures Alkali die Fettsubstanzen durch Emulgirung einhüllt und sie hierdurch von den zu reinigenden Gegenständen entfernt. Diese reinigenden Eigenschaften der Seife werden dadurch gefördert, dass die Lösung derselben die Fähigkeit besitzt, die meisten Körper schnell zu benetzen und daher in die Poren der Gewebe etc. leichter einzudringen, als reines Wasser.

Nach den neuesten Untersuchungen von F. Krafft soll die Seife durch viel Wasser in saures fettsaures und in freies Alkali gespalten werden.

Medicinische Seife.
Sapo medicatus.

Geschichtliches. Die ersten bestimmten Angaben über die Seife und ihre Bereitung finden sich in den naturwissenschaftlichen Schriften des Plinius, welcher die Erfindung derselben den Galliern zuschreibt. Während des Mittelalters erfreute sich die in Venedig fabricirte Seife eines besonderen Ansehens. In rationeller Weise findet die Darstellung der Seife erst statt, seitdem Chevreul (1823) durch seine Untersuchungen die chemische Natur der Fette kennen lehrte und hierdurch den Verlauf des Verseifungsprocesses aufklärte.

Darstellung. In einer geräumigen Porcellanschale erwärme man 120 Thle. möglichst kohlensäurefreier Natronlauge vom specif. Gewichte 1,168 bis 1,172 (entsprechend einem Gehalte von 15 Proc. $NaOH$) im Dampfbade und setze nach und nach, unter beständigem Umrühren, ein geschmolzenes Gemenge von 50 Thln. Schweinefett und 50 Thln. Provenceröl zu. Unter Ersatz des verdampfenden Wassers und stetem Rühren erhitze man alsdann die Mischung eine halbe Stunde lang, füge dann 12 Thle. Alkohol von 90 Proc. zu und schliesslich, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 Thle. Wasser. Alsdann erhitze man, nöthigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge, bis sich die Masse in einen vollständig gleichmässigen, durchsichtigen, in heissem Wasser klar löslichen Seifenleim verwandelt hat. Letzterem füge man eine filtrirte Auflösung von 25 Thln. reinen Chlornatriums in 75 Thln. destillirten Wassers*) zu, erwärme die Mischung, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat — ausgesalzen ist — und stelle die Masse schliesslich zum Erkalten bei Seite. Die erstarrte Seife hebe man alsdann von der darunter befindlichen Lauge — Unterlauge — ab, wasche dieselbe mit destillirtem Wasser ab und befreie sie durch Auspressen von eingeschlossener Unterlauge. Die so gewonnene Seife werde zerkleinert, an einem mässig warmen Orte getrocknet und schliesslich fein gepulvert.

Die aus je 50 Thln. Fett und Provenceröl gewonnene Ausbeute an trockener Seife wird etwas mehr als 100 Thle. betragen.

Eigenschaften. Die nach vorstehenden Angaben bereitete Seife gehört zur Kategorie der Natronölseifen. Sie besteht daher im Wesentlichen aus ölsaurem Natrium, dem etwas grössere Mengen von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium beigemengt sind, als dies bei den gewöhnlichen Oelseifen der

*) An Stelle des reinen Chlornatriums kann auch gewöhnliches Chlornatrium Verwendung finden, jedoch ist die Lösung desselben vor der Filtration, zur Abscheidung des Magnesiums, mit Sodalösung schwach alkalisch zu machen.

Fall ist. Die medicinische Seife bildet ein weisses, nahezu geruchloses **Pulver**, welches in heissem Wasser und in Alkohol vollkommen klar löslich ist.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der medicinischen Seife ergiebt sich durch die feine Vertheilung, die weisse Farbe, den durchaus nicht ranzigen Geruch und die vollständige Löslichkeit in heissem Wasser und in Alkohol. Die Anwesenheit von unverseiftem Fette würde sich durch die trübe Löslichkeit der Seife in Wasser kundthun, ebenso würde dasselbe der Seife durch Schütteln mit Chloroform, worin die Seife unlöslich ist, entzogen werden und beim Verdunsten dann zurückbleiben.

Metalle etc. 1 bis 2 g der zu prüfenden Seife werden in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst, aus der Lösung durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden und letztere durch ein feuchtes Filter abfiltrirt. Das so gewonnene klare Filtrat werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, noch durch Natriumcarbonat irgendwie verändert. Dasselbe hinterlasse beim Verdunsten einen trockenen, nur aus Chlornatrium bestehenden Rückstand.

Freies Alkali. Die Anwesenheit von freiem oder von kohlensaurem Alkali würde sich in der zu prüfenden Seife dadurch bemerkbar machen, dass die durch mässiges Erwärmen, 1 : 10, bereitete wässerige Lösung derselben mit Quecksilberchlorid einen gelben oder rothbraunen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid liefert, wogegen reine Seife nur einen ungefärbten Niederschlag von fettsaurem Quecksilberoxyd erzeugt. Auch durch Schütteln einer derartigen Lösung mit Calomel, kann die Gegenwart von freiem Alkali durch die hierdurch verursachte Schwärzung (Hg^2O) nachgewiesen werden (siehe auch unter Hausseife). Die durch gelindes Erwärmen hergestellte Lösung von 1 g Seife in 10 ccm Weingeist werde auf Zusatz von 1 Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) nicht geröthet.

Oelseife.

Sapo oleaceus, Sapo venetus, Sapo hispanicus, venetianische Seife, Marseiller Seife.

Die sogenannte venetianische Seife, welche noch mehr als die medicinische Seife als eine Natronölseife zu charakterisiren ist, wird besonders in südlichen Gegenden, in denen der Oelbaum cultivirt wird, aus den schlechteren Sorten des Olivenöls fabricirt. Ursprünglich geschah die Fabrikation dieser Seife fast ausschliesslich in Marseille aus Olivenöl und Natronlauge, die aus natürlicher Soda bereitet wurde. Gegenwärtig geschieht die Darstellung der Oelseife unter Anwendung von gewöhnlicher, aus künstlicher Soda bereiteter Natronlauge auch an anderen Orten Frankreichs, wie Lyon, Toulon, Paris, sowie auch in Italien, Spanien und in anderen südlichen Ländern.

Findet die Darstellung der Oelseife nur aus Olivenöl statt, so gleicht dieselbe im Wesentlichen der medicinischen Seife, von der sie sich nur durch die geringere Sorgfalt, welche bei ihrer Bereitung zur Anwendung gelangt und durch einen etwas geringeren Gehalt an palmitinsaurem und an stearinsaurem Natrium unterscheidet. Häufig werden jedoch dem zu verseifenden Baumöle andere fette Oele zugesetzt, wie z. B. Baumwollensamenöl, Sesamöl, Cocosnussöl, Erdnussöl, Mohnöl, Leinöl etc., und ändern sich hierdurch natürlich die Zusammensetzung und die Eigenschaften der hieraus producirten Seife.

Prüfung. Die venetianische Seife bilde eine weisse oder grünlich-weisse, harte, trockene, geschmeidige Masse, welche weder eine schmierige, noch eine

…he Beschaffenheit zeigt. In warmem Wasser sei dieselbe vollkommen klar löslich, ebenso löse sie sich auch in erwärmtem Alkohol von 90 Proc. (1:20) vollständig oder bis auf einen sehr kleinen Rückstand (1 bis 2 Proc.) auf: fremde Beimengungen. Die so erhaltene alkoholische Seifenlösung gelatinire nicht beim Erkalten: Talg- oder Fettseife.

Der Wassergehalt der venetianischen Seife übersteige 20 Proc. nicht (über die Bestimmung desselben siehe unter Hausseife). Sie enthalte ferner kein unverseiftes Oel, keine Metalle und kein freies Alkali (vergl. *Sapo medicatus*).

Die venetianische Seife diente nach der *Pharm. germ. Ed. I.* zur Darstellung von Seifenspiritus (1 Thl. Oelseife, 3 Thle. Alkohol, 2 Thle. Rosenwasser) und von Seifenpflaster. Sie wird zum Waschen von Seidenzeug etc. verwendet.

Hausseife.

Sapo domesticus, *Sapo sebacinus*, Talgseife, gewöhnliche Seife.

Zur Herstellung der gewöhnlichen Hausseife dienen fast ausschliesslich feste Fette, wie Talg, Schweinefett oder Gemische aus beiden. Wird die Verseifung dieser Fette durch Aetznatron bewirkt, so besteht die resultirende Seife im Wesentlichen aus stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium, gemischt mit kleineren Mengen von ölsaurem Natrium. Nicht selten findet jedoch die Verseifung des Fettes, behufs Darstellung von Hausseife, mit Kalilauge oder mit einem Gemische aus Kali- und Natronlauge und darauf folgendes Aussalzen mit Kochsalz statt. Da durch die Einwirkung des Chlornatriums auf die in letzterem Falle gebildete Kaliseife diese nur zum Theil in Natronseife übergeführt wird (vergl. oben), so besteht die auf diese Weise bereitete Seife aus einem Gemische der Kalium- und Natriumsalze der Stearinsäure, Palmitinsäure und in geringerer Menge der Oelsäure.

Darstellung. Zur Darstellung der Hausseife im Kleinen fügt man zu dem in einem geräumigen Kessel geschmolzenen Talg oder Fett allmälig unter Umrühren eine gleiche Gewichtsmenge einer circa 16 procentigen Aetzlauge, bedeckt den Kessel mit einem Deckel und kocht alsdann die Masse unter zeitweiligem Umrühren, bis sie eine gleichmässige, durchsichtige, zusammenhängende, leimartige Beschaffenheit — die des Seifenleimes — angenommen hat. Um die Bildung des Seifenleimes zu fördern, lässt man zu der kochenden Masse noch zeitweilig kleine Mengen verdünnterer Aetzlauge, sogenannter Abrichtelauge, zufliessen.

Zweckmässiger ist es, entsprechend der technischen Seifendarstellung, das zu verseifende Fett durch Erhitzen mit einer schwachen Natronlauge von 5 bis 6 Proc. $NaOH$ erst zu emulgiren und der kochenden Mischung dann allmälig das noch zur vollständigen Verseifung nöthige Quantum concentrirterer Lauge (von 16 bis 18 Proc. $NaOH$) — Feuerlauge — zuzusetzen.

Die Verseifung erfolgt in der Technik in tiefen, conischen, aus Schmiede- oder Gusseisen gefertigten Kesseln, deren oberer Theil, der sogenannte Sturz, über das Mauerwerk hinausragt. Die Erhitzung erfolgt entweder durch directe Feuerung oder durch gespannten Wasserdampf, welcher entweder in das zu verseifende Gemisch eingeleitet wird, oder mit welchem die Siedekessel nur von aussen erhitzt werden. Das Umrühren der zu verseifenden Masse geschieht entweder durch Handbetrieb (Umkrücken), oder durch selbstthätige Rührwerke verschiedener Construction.

Ist die vollständige Verseifung des Fettes erfolgt, so schreitet man zum Aussalzen der Seife. Letzteres besteht darin, dass man dem heissen Seifenleime Kochsalz zusetzt (auf 100 Thle. verseiftes Fett 15 bis 18 Thle. Kochsalz)

und die Masse alsdann noch so lange im Sieden erhält, bis sich der Seifenleim in eine weisse, geronnene, griesartige Masse verwandelt hat, unter welcher sich eine vollkommen klare Flüssigkeit — die Unterlauge — befindet. Hat sich die Unterlauge in der Ruhe vollständig geklärt, so trennt man sie von der darauf schwimmenden Seife durch Abfliessenlassen.

Die weitere Behandlung der ausgesalzenen Seife richtet sich wesentlich nach der Beschaffenheit der Rohmaterialien und weiter nach dem Wassergehalte, den die fertige Seife besitzen soll. War der angewendete Talg, bezüglich das Fett rein und die Verseifung eine vollständige, so kann die ausgesalzene Seife unmittelbar auf Kernseife, bezüglich geschliffene Seife verarbeitet werden. War der angewendete Talg dagegen unrein, muss die Seife daher zur Erzielung eines gefälligeren Aussehens erst noch gereinigt werden, so löst man sie in ganz schwacher Natronlauge — Abrichtelauge —, salzt sie von Neuem aus, lässt die Unterlauge abermals ab und wiederholt diese Operationen so oft, bis die erforderliche Reinheit der Seife erzielt ist.

Je nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalte der Hausseife und der dadurch bedingten verschiedenen äusseren Beschaffenheit unterscheidet man Kernseife, glatte oder geschliffene Seife und gefüllte Seife.

Die eigentliche Kernseife wird erhalten, wenn man die ausgesalzene Seife nochmals in verdünnter Natronlauge löst und den so entstandenen Seifenleim dann unter Zusatz von etwas Kochsalz so weit einkocht, bis die Seife sich in eine gleichmässig geschmolzene, blasenfreie Masse verwandelt hat, in welcher nach dem Abheben von der kochsalzhaltigen Unterlauge und Erkalten feine Krystallfäden entstehen. Die kleinen Unreinigkeiten, welche in der Seife immer vorhanden sind, setzen sich hierbei, namentlich beim langsamen Erkaltenlassen der Formen, in dem nicht krystallisirenden Theile der Kernseife ab und bilden hierdurch die natürliche Marmorirung derselben.

An Stelle der eigentlichen Kernseife findet sich jetzt meist nur eine gut ausgesalzene gewöhnliche Seife im Handel, der man die den geringen Wassergehalt charakterisirende natürliche Marmorirung auf künstlichem Wege, durch Zusatz geringer Mengen von Colcothar, Braunstein, Ultramarin etc., ertheilt.

Eine wirkliche Kernseife enthält nur 10 bis 15 Proc. Wasser.

Die glatte oder geschliffene Seife unterscheidet sich von der Kernseife durch einen grösseren Wassergehalt, sowie das Fehlen der krystallinischen Beschaffenheit und der natürlichen Marmorirung. Dieselbe entsteht entweder durch das sogenannte Schleifen der Kernseife, indem man den Wassergehalt der letzteren durch Sieden mit Wasser oder mit verdünnter Lauge erhöht und der Seife auf diese Weise die Fähigkeit benimmt, krystallinisch zu erstarren, oder gewöhnlich dadurch, dass man die ausgesalzene Seife mit wenig verdünnter Lauge nur kurze Zeit sieden und alsdann die Masse in den Formen erstarren lässt.

Der Wassergehalt der geschliffenen Seifen schwankt zwischen 20 und 30 Proc.

Als Oberschalseife schätzte man früher die obersten, mit natureller Kruste versehenen Stücke der Seife, welche man für besser hielt, als die aus der Mitte der Seifenblöcke geschnittenen Stücke. Jetzt giebt man geschliffener, sogar auch gefüllter Seife das Ansehen der sogenannten Oberschalseife, indem man die weiche Seifenmasse in flache Formen giesst und die Oberfläche durch Rühren mit einem Stäbchen zu einer rauhen macht.

Die Leimseife oder gefüllte Seife, auch Eschweger Seife, Schweizer Seife oder künstliche Kernseife genannt, bildet in Folge ihres grossen Gehaltes an Wasser, Glycerin und Salzen die geringste Seifensorte des Handels. Die gefüllten Seifen werden meist dadurch erhalten, dass

man den bei der Verseifung gebildeten Seifenleim nur so unvollkommen aussalzt, dass sich die Unterlauge nicht von der Seife trennt, sondern die ganze Masse zusammenbleibt, um nach dem Erstarren direct als Seife Verwendung zu finden — Leimseifen —. Bisweilen geschieht „das Füllen" der Seifen auch dadurch, dass man der weichen geschliffenen Seife, nach dem Eingiessen in die Formen, noch Wasser oder verdünnte Lauge durch Einrühren zusetzt, welches dann von der Seife wie Krystallwasser gebunden wird.

Die gefüllte Seife enthält ausser dem Glycerin und den Salzen, welche sich in der nicht abgeschiedenen Unterlauge befinden, 40 bis 70 Proc. Wasser.

Die Fähigkeit, gefüllte Seifen zu liefern, welche trotz ihres hohen Wassergehaltes in ihrem Aeusseren hart und trocken erscheinen, besitzt besonders das Cocosnussöl. Die aus letzterem durch Verseifung mittelst starker Natronlauge bereitete Seife — Cocosnussölseife, Cocosnussölsodaseife — erhärtet schnell und bildet trotz hohen Wassergehaltes eine äusserlich harte, durchscheinende, stark schäumende, weisse Masse. Da die Cocosnussölseife die Fähigkeit besitzt, ihre wasserbindende Kraft auch auf andere Seifen zu übertragen, so pflegt man gegenwärtig das Cocosnussöl nur selten rein zu verseifen, sondern dasselbe, gemengt mit anderen Fetten oder fetten Oelen, wie z. B. Talg, Palmöl, Mandelöl etc., zur Verseifung zu bringen. Wendet man zur Verseifung derartig mit Cocosnussöl gemischter Fette concentrirte Natronlauge an, so erfolgt die Seifenbildung bei fleissigem Umrühren schon weit unter 100° (Seife auf kaltem Wege bereitet).

Prüfung. Der Werth oder Unwerth der Hausseife lässt sich kaum nach der äusseren Beschaffenheit und der Härte derselben beurtheilen, da häufig gefüllte Seifen äusserlich derartig hergestellt werden, dass sie von normalen Seifen durch das Aeussere kaum unterschieden werden können. Etwas mehr Anhalt bietet schon das Verhalten, welches die zu beurtheilende Seife bei ihrer Anwendung zum Waschen zeigt. Eine gute Kernseife giebt beim Waschen nur spärlich von ihrer Masse an den zu reinigenden Gegenstand ab, es ist daher ein wiederholtes Reiben damit erforderlich, ehe derselbe so viel Seife aufgenommen hat, als zur Wegnahme des Schmutzes nöthig ist. Stark wasserhaltige Seifen und noch mehr solche, welche Lauge, Glycerin und Salze einschliessen, vermindern sich beim Gebrauche sehr schnell, indem sie weich werden und in Folge dessen an die zu reinigenden Gegenstände viel mehr abgeben, als zur Entfernung der anhaftenden Unreinigkeiten erforderlich ist.

Gute Hausseife erleide ferner bei längerer Aufbewahrung keine wesentliche Verminderung ihres Gewichtes und Volumens, ebenso wenig bekleide sich die Oberfläche derselben mit Auswitterungen von Soda, Kochsalz etc.

Für die weitere Beurtheilung der Hausseife ist besonders die Bestimmung des Wassergehaltes und die der Fettsäuren von Wichtigkeit.

Wassergehalt. Zur Ermittelung des Wassergehaltes der Hausseife entnehme man dem Inneren derselben ein grösseres Stück als Durchschnittsprobe, verwandle es durch Schaben in möglichst dünne Lamellen, wäge von letzteren 5 bis 10 g genau in einem verschliessbaren Gefässe ab, trockene zunächst bei 60 bis 70°, dann bei 100° im Wasserbade oder besser im Trockenschranke (siehe I. anorgan. Theil, Fig. 60, S. 135) bis zum constanten Gewichte und wäge nach dem Erkalten im Exsiccator.

Frische, lufttrockene, gewöhnliche Hausseife verliere bei 100° nicht mehr als 20 Proc., gute Kernseife nicht mehr als 10 bis 15 Proc. Wasser.

Fettsäurebestimmung. Zur Bestimmung des Gehaltes an Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure) übergiesse man in einem Becherglase 10 g einer zerkleinerten Durchschnittsprobe der zu prüfenden Seife mit 10 g

verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 40 g Wasser, und koche mit aufgelegtem Uhrglase so lange, bis die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Fettschicht vollkommen klar geworden ist. Hierauf füge man zu der geschmolzenen Masse 5 g reines trockenes Wachs, erhitze, bis letzteres sich mit den Fettsäuren vollkommen gemischt hat, und lasse alsdann erkalten. Die erstarrte Fettscheibe ist sodann von der wässerigen Flüssigkeit abzuheben und nach dem Abspülen mit Wasser und Abtrocknen mit Fliesspapier schliesslich zu wägen. Das Gewicht der Fettscheibe minus 5 g ist dann gleich dem der Fettsäuren, welche in der geprüften Seife vorhanden waren.

Ein vollständigeres Trocknen der Fettscheibe lässt sich leicht auch dadurch erreichen, dass man dieselbe in einem gewogenen Becherglase so lange im Wasserbade schmilzt, bis die Masse vollkommen klar geworden ist.

Eine normale Natronseife mit 10 Proc. Wassergehalt enthält circa 82 bis 83 Proc. Fettsäuren*), eine solche mit 15 Proc. Wassergehalt circa 76 bis 80 Proc., eine solche mit 20 Proc. Wassergehalt circa 72 bis 73 Proc. und eine solche mit 25 Proc. Wasser circa 67 bis 68 Proc. Seifen, welche aus einem Gemische von Kali- und Natronseife bestehen, liefern eine etwas geringere Menge an Fettsäuren.

Da die aus der Seife abgeschiedenen reinen Fettsäuren sich in der Consistenz nur wenig von den zur Verseifung angewendeten Fetten unterscheiden, so lässt sich aus der Beschaffenheit und dem Schmelzpunkte derselben leicht ein Schluss auf die Natur des Fettes (ob starres oder flüssiges Fett) ziehen, welches die betreffende Seife geliefert hat. Die Bestimmung des Schmelzpunktes der abgeschiedenen Fettsäuren geschieht in der Weise, wie dieselbe S. 103 erörtert wurde. Man lasse jedoch die im Capillarrohre aufgesogenen Fettsäuren vor der Bestimmung des Schmelzpunktes erst 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur liegen.

Harzseife. Zum Nachweise einer Beimengung von Harzseife, die sich meist schon durch die braungelbe Farbe anzeigt, koche man die aus der zu prüfenden Seife auf obige Weise abgeschiedenen, nicht mit Wachs versetzten Fettsäuren mit Alkohol von 60 Proc. aus, lasse die erzielte Lösung an einem kühlen Orte einige Zeit stehen, giesse die klare Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Fettsäuren ab, und verdunste dieselbe. Bei Anwesenheit von Harzseife verbleibt hierbei ein mehr oder minder reichlicher Rückstand von harziger Beschaffenheit, auf welchen Salpetersäure in der Wärme lebhaft einwirkt, unter Bildung einer Flüssigkeit, die durch Uebersättigung mit Ammoniak sich intensiv braunroth färbt.

Auch durch Behandeln der getrockneten und zerkleinerten Fettsäuren mit kaltem Eisessig lassen sich die Harzsäuren extrahiren. Der Schmelzpunkt der bei dem Verdunsten verbleibenden Harzsäure liegt über 100° C.

Einfache und zugleich exacte Methoden für die quantitative Bestimmung des Harzes in der Seife fehlen zur Zeit noch. Annähernd lässt sich der Harzgehalt in der Seife in folgender Weise bestimmen: 0,5 bis 1 g des Harz-Fettsäuregemisches werden unter Erwärmen in 20 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit Normal-Kalilauge (Phenolphthaleïn als Indicator) genau neutralisirt, alsdann mit Wasser zu etwa 200 ccm verdünnt und mit Silbernitrat im

*) Diese Zahlenwerthe beziehen sich auf die Fettsäuren selbst, d. h. Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, + Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, + Oelsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, und nicht auf Fettsäureanhydride. Wollte man die Fettsäuremenge in Gestalt von Säureanhydriden ausdrücken, wie es bei vollständigen Seifenanalysen der Fall zu sein pflegt, so ziehe man von den für die Säuren selbst gefundenen Werthen für je 100 Thle. 3,25 Thle. ab.

Dunkeln vollständig ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird hierauf, geschützt vor Licht, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bei 100^0 getrocknet und im Soxhlet'schen Apparate (siehe Milch) mit Aether vollständig extrahirt. Der erzielte, das harzsaure Silber enthaltende, gelb- bis gelbbraun gefärbte Aetherauszug wird alsdann mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, die ätherische Lösung von dem Chlorsilber etc. mittelst Scheidetrichter getrennt, nöthigenfalls filtrirt, in einem gewogenen Kölbchen verdunstet und der Rückstand, nach dem Trocknen bei 100^0 C., als Harz gewogen. Der Scheidetrichter und das Filter sind mit Aether nachzuwaschen (Gladding).

Art des Alkali. Die Erkennung des in der zu prüfenden Seife enthaltenen Alkalis geschieht durch qualitative Prüfung der sauren, von den abgeschiedenen Fettsäuren getrennten Flüssigkeit.

Kieselsäure, Kreide, Gyps, Schwerspath, Kochsalz, Soda, Borax etc. bleiben ungelöst bei der Behandlung der zu untersuchenden Seife mit erwärmtem Alkohol. Eine Beimengung von Wasserglas lässt sich leicht in der Seife erkennen, wenn man aus der erwärmten wässerigen Lösung derselben die Fettsäuren mittelst verdünnter Schwefelsäure abscheidet (siehe oben). In letzterem Falle scheidet sich die Kieselsäure als gallertartige Masse am Boden des zur Zersetzung benutzten Gefässes ab. Soll die Kieselsäure quantitativ ermittelt werden, so hebe man die erstarrten Fettsäuren ab, dampfe die saure Flüssigkeit zur Trockne ein und durchfeuchte den Verdampfungsrückstand mit starker Salzsäure. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen weiche man diese Masse mit heissem Wasser auf, wasche die ausgeschiedene Kieselsäure mit heissem Wasser aus und wäge sie nach dem Trocknen und Glühen als SiO^2.

Glycerin. Bei unvollständigem Aussalzen enthält die Seife, namentlich die sogenannte gefüllte Seife, stets wechselnde Mengen von Glycerin. Zum Nachweise desselben neutralisire man die von den abgeschiedenen Fettsäuren befreite Flüssigkeit (s. unter Fettsäurebestimmung) mit Sodalösung, verdampfe sie im Wasserbade zur Trockne und extrahire den Verdampfungsrückstand mit einem Gemische aus 1 Thl. Aether und 2 Thln. Alkohol. Verdampft man letztere Lösung, so verbleibt das Glycerin als syrupartige, süss schmeckende Flüssigkeit, deren Menge durch Trocknen bei 100^0 und Wägen annähernd ermittelt werden kann.

Genauer lässt sich das Glycerin in folgender Weise bestimmen. Man scheide aus 5 g Seife in obiger Weise die Fettsäuren ab, filtrire, wasche mit Wasser nach und neutralisire das Filtrat mit Kalilauge. Hierauf löse man darin 10 g festes Aetzkali auf und füge bei gewöhnlicher Temperatur so viel Kaliumpermanganatlösung von 5 Proc. zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blauviolett oder schwärzlich gefärbt ist. Sodann verfahre man, wie S. 218 angegeben ist.

Von transparenten Glycerinseifen wende man zu obiger Bestimmung etwa 1 g an. Die Gegenwart von Zucker (in der von den Fettsäuren getrennten, zuvor neutralisirten Flüssigkeit durch Fehling'sche Kupferlösung nachzuweisen) hindert obige Bestimmung. Genügt in letzterem Falle nicht der qualitative Nachweis des Glycerins, bez. die annähernde Bestimmung desselben durch Extraction mit Aether-Alkohol (siehe oben), so verfahre man mit der fettsäurefreien Flüssigkeit ähnlich wie bei der Bestimmung des Glycerins im Wein (siehe dort).

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers kann nöthigenfalls die von den Fettsäuren befreite Flüssigkeit dienen. Man neutralisire dieselbe zu diesem Zwecke mit Natronlauge, bestimme darin alsdann den Zucker mittelst Fehling'scher Kupferlösung als Invertzucker (siehe dort) und rechne letzteren auf Rohrzucker um ($2 C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11}$).

Freies und kohlensaures Alkali. Zum Nachweise von freiem und kohlensaurem Alkali betupfe man den frischen Querschnitt der Seife mit einer Lösung von Quecksilberchlorid oder besser noch mit einer solchen von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Im ersteren Falle tritt bei Gegenwart von freiem oder kohlensaurem Alkali ein mehr oder minder rothbrauner Fleck von Quecksilberoxychlorid auf, im letzteren Falle ein grauer oder grauschwarzer von Quecksilberoxydul. Auch durch Verreiben der Seife mit Calomel und wenig Wasser: eintretende Schwärzung —, lässt sich nicht gebundenes Alkali zum Nachweis bringen. Ueber die quantitative Bestimmung des freien, kohlensauren und an Fettsäuren gebundenen Alkalis siehe unter Schmierseife.

Unverseiftes Fett. Das Vorhandensein von unverseiftem Fett giebt sich in etwas beträchtlicherer Menge meist schon durch die fettige Beschaffenheit der Seife und durch die Schwierigkeit, davon eine klare Lösung in warmem Wasser zu erzielen, zu erkennen. Schüttelt man ferner die bei 100° getrocknete und zerkleinerte Seife mit Chloroform, so wird durch letzteres das unverseifte Fett entzogen, während die Seife darin unlöslich ist. Behufs quantitativer Bestimmung extrahire man 5 g bei 100° C. getrockneter, gepulverter Seife mit Chloroform im Soxhlet'schen Apparate (siehe Milch).

Stearinseife, *Sapo stearinicus, Sapo sebacinus purus, Natrium stearinicum*, reine Talgseife. Darstellung. 100 Thle. zerkleinerter käuflicher Stearinsäure trage man unter Umrühren in eine filtrirte, heisse Lösung von 56 Thln. krystallisirten Natriumcarbonats in 300 Thln. Wasser ein, und erhitze, bis ein vollständig gleichmässiger, durchsichtiger Seifenleim entstanden ist. Letzteren versetze man mit einer heissen, filtrirten Lösung von 25 Thln. Kochsalz und 5 Thln. Soda, koche, bis sich die Seife von der Unterlauge vollständig geschieden hat und lasse dann erkalten. Die erstarrte Seife werde hierauf abgehoben, mit Wasser abgewaschen, gepresst, getrocknet und gepulvert.

Die auf diese Weise dargestellte Seife besteht aus einem Gemische von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium. Sie findet Verwendung zu arzneilichen Zwecken und zur Darstellung der unlöslichen Metallseifen.

Butterseife, *Sapo butyrinus*. Zur Darstellung von Butterseife, welche bisweilen zu arzneilichen Zwecken und zur Bereitung von Opodeldok dient, befreie man die Kuhbutter zunächst von beigemengtem Kochsalz, Casein etc., indem man sie im geschmolzenen Zustande absetzen lässt, das klare Fett abgiesst und den letzten Rest an einem warmen Orte durch ein trockenes Filter filtrirt, oder indem man die Butter mit einer heissen, verdünnten Lösung von Natriumcarbonat schüttelt, die Mischung an einem warmen Orte bis zur vollständigen Klärung bei Seite stellt und alsdann das Butterfett nach dem Erkalten von der Flüssigkeit abhebt. Die Verseifung des derartig gereinigten Butterfettes werde in gleicher Weise ausgeführt, wie die des Gemisches von Schweinefett und Olivenöl, behufs Darstellung von *Sapo medicatus* (siehe dort). Auf 100 Thle. gereinigten Butterfetts wende man jedoch 100 Thle. frischer Natronlauge von 20 Proc. NaOH an.

Die Butterseife gleicht in ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen einer aus Schweinefett bereiteten Hausseife. Ausser stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Natrium enthält dieselbe sehr kleine Mengen von den Natriumsalzen der Arachinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure und Caprinsäure. Die bei der Verseifung der Butter gebildeten Natriumsalze der Buttersäure, Capronsäure und Caprylsäure verbleiben in der Unterlauge.

Toilettenseife. Die Herstellung der sogenannten Toilettenseife geschieht in einer ähnlichen Weise wie die der Hausseife oder der Oelseife. Um dieser Seife jedoch ein dem Auge gefälliges Aussehen in der Masse, in der Farbe und in dem Geruche zu geben, ist man bemüht, aus reineren Materialien ein möglichst neutrales, weder freies Alkali, noch unverseiftes Fett enthaltendes Product darzustellen, welches alsdann meist gefärbt und mit ätherischen Oelen oder Essenzen versetzt wird.

Die Toilettenseifen gehören gewöhnlich zur Kategorie der geschliffenen oder der gefüllten Seifen, sie besitzen in Folge dessen immer einen sehr beträchtlichen Wassergehalt.

Häufig geschieht die Bereitung der Toilettenseifen auf sogenanntem kalten Wege (s. S. 421), indem Gemische aus Cocosnussöl mit anderen Fetten hierbei zur Verseifung gelangen. Da es jedoch sehr schwierig ist, auf diese Weise eine neutrale, von überschüssigem Alkali vollständig freie Seife zu gewinnen, so enthalten derartige Seifen sehr häufig, neben hohem Wassergehalt, auch noch ätzendes oder kohlensaures Alkali, eine Beimengung, welche bei längerem Gebrauche die Haut spröde und rissig macht (über die Prüfung hierauf siehe unter Hausseife).

Die transparenten oder durchscheinenden Seifen werden dargestellt durch Lösen von gut ausgetrockneter, zerkleinerter Talgseife in etwa dem gleichen Gewichte Alkohol, Ausgiessen der durch Absetzenlassen geklärten Masse in Formen und Eintrocknenlassen während mehrerer Wochen. Die vorzugsweise im transparenten Zustande hergestellte Glycerinseife wird gewonnen durch Lösen von gewöhnlicher Seife in einer gleichen Gewichtsmenge Glycerin, unter Anwendung von Wärme. Die auf diese Weise gewonnene Seifenlösung wird nach dem Absetzen in Formen gegossen, worin sie nach Verlauf mehrerer Wochen erstarrt. In ähnlicher Weise, wie man die geschmolzene Seife oder den Seifenleim mit Farbstoffen und ätherischen Oelen versetzt, kann man dieselbe auch mit anderen Stoffen, wie Schwefel, Tannin, Bimsstein, Theer, Galle etc., vermischen und so Seifen herstellen, welche vermöge des Gehaltes an diesen Stoffen medicinische Verwendung finden.

Sublimatseife wird durch Vermischen von Seife, die etwas freie Fettsäure (Oelsäure) enthält, mit 0,5 bis 1 Proc. $HgCl^2$ bereitet.

Oelsäureseife, Oleinseife, Elainseife, Elaidinseife. Zur Darstellung der Oelsäureseife, welche im Wesentlichen aus ölsaurem Natrium und kleinen Mengen von stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium besteht, benutzt man die rohe Oelsäure, die bei der Stearinkerzenfabrikation (s. S. 410) in grosser Menge als Nebenproduct gewonnen wird. Die rohe Oelsäure wird durch Erwärmen mit Natronlauge, seltener mit Natriumcarbonat in Seife verwandelt und letztere alsdann durch starke Lauge oder durch Zusatz von Kochsalz abgeschieden.

Häufig giebt man der rohen Oelsäure vor der Verseifung einen Zusatz von Harz oder von Palmöl, um der Seife hierdurch eine angenehm gelbe Farbe zu verleihen. Bisweilen wird auch die Oelsäure vor der Verseifung erst in die damit isomere, feste Elaidinsäure (siehe dort) verwandelt.

Die Oelsäureseife enthält gewöhnlich circa 20 Proc. Wasser und etwa 70 Proc. Fettsäuren.

Harztalgseife, Harzpalmölseife, Harzseife. Das Fichtenharz und das Colophonium verbinden sich vermöge ihres Gehaltes an Harzsäuren (Sylvinsäure, Pimarsäure etc.) in der Siedehitze leichter als die Fette mit Kalium- und Natriumhydroxyd zu seifenartigen Verbindungen — Harzseifen —. Letztere lösen sich in Wasser zu schäumenden Flüssigkeiten, aus denen die

Seife durch Natriumcarbonat oder durch Kochsalz als weiche, schleimige, braune Masse wieder abgeschieden werden kann.

Wegen ihrer schmierigen Beschaffenheit und ihrer hygroskopischen Eigenschaften ist die Harzseife nicht direct als Seife verwendbar. Mischt man dagegen die Harzseife in einem gewissen Verhältnisse mit Talgseife oder Palmölseife, so resultirt ein vollkommen hartes, gelbes, zum Waschen sehr geeignetes Product, die sogenannte Harztalgseife, bezüglich Harzpalmölseife oder Harzkernseife.

Zur Darstellung der Harztalgseife oder Harzpalmölseife verseift man Talg oder Palmöl oder ein Gemisch aus beiden in der gewöhnlichen Weise mit Natronlauge und mischt alsdann der fertigen, heissen Seife eine entsprechende Menge von Harzseife zu, welche gesondert durch Verseifung von Colophonium oder gewöhnlichem Fichtenharze mit Kali- oder Natronlauge bereitet wird.

Die Harztalg- und die Harzpalmölseifen, zu deren Darstellung auch häufig das aus den Wollwaschwässern gewonnene Wollfett Verwendung findet, enthalten gewöhnlich 20 bis 25 Proc. Wasser und 66 bis 70 Proc. Fettsäuren + Harz (vergl. S. 421).

Die hellgefärbten Harzseifen werden bisweilen Wachskernseifen genannt. In letzteren Seifen ist ebensowenig Wachs enthalten, wie in den sogenannten Wachsseifen, welche durch Verseifung eines Gemisches von Talg, Palmkernöl und Cocosöl bereitet werden.

Schmierseife.

Sapo viridis, Sapo niger, Sapo kalinus, grüne Seife, schwarze Seife, Kaliseife.

Wie bereits oben erörtert ist, zeichnen sich die Kaliseifen im Gegensatze zu den stets consistenten Natronseifen durch eine schmierige, weiche, hygroskopische Beschaffenheit aus, welche auch bei vollständiger Austrocknung nicht ganz verloren geht. Man bezeichnet daher die Kaliseifen, welche gewöhnlich nur aus sehr unreinen, flüssigen Fetten dargestellt zu werden pflegen, mit dem gemeinsamen Namen „Schmierseifen“.

Zur Darstellung der Schmierseife kocht man die betreffenden flüssigen Fette mit einer entsprechenden Menge Kalilauge, bis ein klarer Seifenleim von der gewünschten Consistenz resultirt. Zur Vermeidung des Eindampfens des erzielten Seifenleims wird die Schmierseife meist unter Anwendung concentrirter Kalilauge von 21 bis 25 Proc. KOH bereitet.

Die Schmierseife enthält ausser den Kaliumsalzen der Fettsäuren, welche in den verseiften Fetten enthalten sind, überschüssiges kaustisches und kohlensaures Kalium, ferner Glycerin und Wasser. Ein Aussalzen der Schmierseife ist nicht ausführbar, da hierbei die weiche Kaliseife sich in harte Natronseife verwandeln würde.

Nicht selten wird bei der Bereitung der Schmierseife ein Theil des zur Verseifung angewendeten Aetzkalis durch Aetznatron ersetzt. Zuweilen giebt man auch der Schmierseife ein sogenanntes Korn — Talgkornschmierseife —, indem man dem zu verseifenden flüssigen Fette einen kleinen Talgzusatz macht. Die Seife behält trotzdem ihre weiche Beschaffenheit, enthält aber kleinkörnige, krystallinische Ausscheidungen, vermuthlich der Kalium-, bezüglich Natriumsalze der Stearinsäure und Palmitinsäure. Diese krystallinischen Ausscheidungen der Schmierseife werden bisweilen auch künstlich dadurch erzeugt, dass man derselben etwas Kalkseife, auch granulirte Schlämmkreide etc. zusetzt.

Zur Darstellung der Schmierseife diente früher hauptsächlich das Hanföl; die hieraus gewonnene Seife, welche sich in Folge eines Gehaltes an Chloro-

phyll durch eine schön grüne Farbe auszeichnete, wurde als grüne Seife oder *Sapo viridis* in den Handel gebracht. Gegenwärtig dienen ausser Hanföl besonders Baumwollensamenöl, Leinöl, Rüböl, Fischthran und andere billige fette Oele oder deren Rückstände zur Bereitung der Schmierseife. Die hieraus gewonnene Schmierseife besitzt mehr oder minder gelbbraune, zuweilen auch braunschwarze Farbe und einen eigenartigen, häufig unangenehmen Geruch. Zuweilen wird der Schmierseife durch Zusatz von gerbsaurem Eisen, von Eisenvitriol und Campechenholzextract, von Indigcarmin etc. eine künstliche schwarze oder grüne Farbe ertheilt.

Prüfung. Die zu arzneilichen Zwecken verwendete Schmierseife besitze keinen unangenehmen Geruch, löse sich in 5 Thln. warmen Wassers ziemlich klar auf und hinterlasse beim Lösen in 5 Thln. warmen Alkohols einen 2 bis 3 Proc. nicht übersteigenden Rückstand. Man prüfe letzteren auf Stärke.

Wassergehalt. Der Wassergehalt der Schmierseife betrage höchstens 45 Proc. Zur Bestimmung des Wassergehaltes trockne man 5 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Seife mit 5 g trockenen Sandes oder Bimssteinpulvers in einem Tiegel zunächst bei 60 bis 70° C., dann bei 100° bis zum constanten Gewichte, und wäge nach dem Erkalten im Exsiccator. Es verflüchtigt sich hierbei stets eine geringe Menge Glycerin.

Die Menge der Fettsäuren beträgt in guter Schmierseife 45 bis 50 Proc. Ueber die Bestimmung derselben siehe S. 421 u. f., ebenso über die Ermittelung von Harz, Wasserglas und unverseiftem Fett.

Zur Bestimmung des vorhandenen kaustischen und kohlensauren Alkalis löse man 10 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Schmierseife unter gelindem Erwärmen in säurefreiem Alkohol, lasse die Lösung absetzen, filtrire von dem ausgeschiedenen Alkalicarbonat etc. ab, wasche letzteres mit etwas Alkohol nach, füge Wasser und etwas Phenolphtaleïnlösung zu und titrire die alkoholische Lösung bis zum Verschwinden der Rothfärbung mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure. Aus der verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ist die Menge des vorhandenen freien Aetzkalis: KOH, zu berechnen (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0056 g KOH).

Soll auch das an Fettsäuren gebundene Alkali in der Schmierseife bestimmt werden, so verdünne man obige neutralisirte Lösung mit etwas Wasser, füge etwas Dimethylamidoazobenzollösung (siehe I. anorgan. Theil, S. 592) zu, titrire mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zur bleibenden Rothfärbung und berechne hieraus das Alkali (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0047 g K^2O).

Zur Bestimmung des vorhandenen Alkalicarbonats löse man den beim Auflösen der Seife in Alkohol verbleibenden Rückstand in heissem Wasser, filtrire und bestimme in der Lösung das Alkalicarbonat durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, unter Anwendung von Dimethylamidoazobenzol als Indicator (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0069 K^2CO^3).

Die Bestimmung des freien, kohlensauren und gebundenen Alkalis in den gewöhnlichen Seifen (Natronseifen) ist in ähnlicher Weise wie in der Schmierseife auszuführen, die zur Titration verbrauchte $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ist jedoch hier auf NaOH, bezüglich Na^2CO^3 und Na^2O zu berechnen (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,004 g NaOH, = 0,0053 g Na^2CO^3 und 0,0031 Na^2O).

Natrongehalt. Ein grösserer Gehalt an Natronseife macht sich in der Schmierseife schon durch eine festere Consistenz bemerkbar. Zum qualitativen Nachweise des Natrongehaltes versetze man eine Lösung von 5 g Schmierseife in 25 g Wasser mit 2 bis 3 g Weinsäure, koche die Mischung so lange, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben, filtrire die wässerige Flüssigkeit durch ein feuchtes Filter ab, dampfe sie ein bis auf etwa 8 bis 10 g und versetze

dieselbe mit einem gleichen Volume absoluten Alkohols. Nach zwölfstündigem Stehen filtrire man die alkoholische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Weinstein ab, verdampfe dieselbe zur Trockne und glühe den Rückstand, bis alle Kohle verbrannt ist. Bei reiner Kaliseife verbleibt hierbei nur ein kaum bemerkbarer, aus Natriumcarbonat bestehender Rückstand. Behufs quantitativer Bestimmung des Natriumgehaltes scheide man die Fettsäuren mit Salzsäure ab und bestimme Kalium und Natrium unter Anwendung von Platinchlorid (siehe I. anorgan. Theil, S. 487).

Die *Pharm. germ. Ed. III.* lässt als Schmierseife (*Sapo kalinus venalis*) eine gelbbraune oder grünlich gefärbte, durchsichtige, schlüpfrige Masse anwenden. 5 g dieser Seife, in 10 ccm heissen Wassers gelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit der Hälfte ihres Volums Alkohol von 90 Proc. vermischt, soll ein klares Liquidum liefern, welches auch nach Zusatz von zwei Tropfen Salzsäure von 25 Proc. keinen flockigen Niederschlag (Kieselsäure, von einem Gehalte an Wasserglas herrührend) abscheiden soll.

Officinelle Schmierseife.

Sapo mollis, Sapo kalinus officinalis.

Da die käufliche Schmierseife meist einen widerlichen Geruch besitzt, so ist sie nur wenig zum arzneilichen Gebrauche geeignet. Es empfiehlt sich daher, zu diesem Zwecke die Schmierseife im pharmaceutischen Laboratorium selbst zu bereiten.

Zur Darstellung reiner Schmierseife fügt man zu 135 Thln. im Dampfbade erwärmter, möglichst kohlensäurefreier Kalilauge von 15 Proc. KOH allmälig 100 Thle. Leinöl zu, erwärmt unter Umrühren eine halbe Stunde, setzt dann 10 Thle. Alkohol von 90 Proc. zu und fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Masse gleichförmig geworden ist.

Bräunlich-gelbe, weiche, schlüpfrige Masse, welche in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist. Dieselbe sei in Wasser und in Weingeist klar löslich. Werden ferner 10 g dieser Seife in 30 ccm Weingeist gelöst und diese Lösung mit 0,5 ccm Normal-Salzsäure versetzt, so darf dieselbe sich nicht trüben (Kieselsäure, von einem Gehalte an Wasserglas herrührend) und gegen Phenolphtaleïn nicht mehr alkalisch reagiren (ungehöriger Gehalt an Aetzkali oder Kaliumcarbonat).

Der Seifenspiritus, *Spiritus saponatus Pharm. germ. Ed. III.*, besteht aus einer Lösung von Kaliseife in verdünntem Alkohol. 60 Thle. Olivenöl werden in einem tarirten Kolben mit 70 Thln. möglichst kohlensäurefreier Kalilauge von 15 Proc. KOH und 75 Thln. Alkohol von 90 Proc. durch Erwärmen im Wasserbade vollständig verseift, hierauf der verdampfte Alkohol ersetzt und der Mischung noch 225 Thle. Alkohol, sowie 170 Thle. Wasser zugefügt. Gelbe, alkalisch reagirende Flüssigkeit von 0,925 bis 0,935 specif. Gewicht.

Als Mollin, *Sapo unguinosus*, findet eine überfettete Schmierseife, d. h. eine Seife, bei deren Darstellung ein Theil des angewendeten Fettes durch Mangel an Aetzkali nicht verseift worden ist, arzneiliche Anwendung. Zur Darstellung dieser Seifenart vermischt man nach E. Dieterich 4000 Thle. frisch bereiteter Kalilauge von 20 Proc. mit 4000 Thln. Schweinefett, fügt nach halbstündigem Rühren 400 Thle. Spiritus von 90 Proc. und nach 12 stündiger Digestion bei 50 bis 60° C. schliesslich 1500 Thle. Glycerin zu. Die auf diese Weise erhaltene weisse, salbenartige Masse ist in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Thiosapolpräparate werden Seifen genannt, welche chemisch gebundenen Schwefel enthalten. Zu deren Darstellung werden Fette, Oele, Fett-

oder Harzsäuren mit Schwefel so lange auf 120 bis 160° C. erhitzt, bis letzterer ganz gelöst ist, diese schwefelhaltigen Producte dann mit gewöhnlichen Fetten gemischt und dieses Gemisch schliesslich, bei Vermeidung höherer Temperatur, mit Alkali verseift.

Zur Herstellung von Thiosapolcocosseife mit etwa 5 Proc. Schwefelgehalt, wird 1 kg Leinöl mit 166 g Schwefel zunächst auf obige Weise erhitzt; 1 kg dieses geschwefelten Leinöles ist alsdann mit 1 kg Cocosöl zusammenzuschmelzen, der auf 25° C. abgekühlten Masse hierauf 1 kg Natronlauge von 35 Proc. zuzumischen und die Mischung bis zur eingetretenen vollständigen Verseifung stehen zu lassen. Thiosapolnatrium mit 10 Proc. Schwefelgehalt wird erhalten durch Erhitzen von 1 kg Oelsäure mit 120 g Schwefel, Verrühren der erkalteten Masse mit 600 g Natronlauge von 25 Proc. unter Abkühlung und Abpressen des schliesslich teigig gewordenen Productes.

Wasserglasseife. Als Wasserglasseife bezeichnet man eine aus Cocosnussöl oder aus einem Gemische von letzterem mit Palmöl, meist auf kaltem Wege (s. oben) bereitete Seife, welche mit 25 bis 40 Proc. einer concentrirten Lösung von kieselsäurereichem Wasserglase vom specif. Gewichte 1,31 bis 1,32 versetzt ist. Derartige Seifen enthalten 9 bis 10 Proc. Kieselsäure, 30 bis 40 Proc. Wasser und 44 bis 48 Proc. Fettsäuren.

Die sogenannte Wasserglascomposition, welche eine weiche, gallertartige, weisse Masse bildet, besteht aus einem glycerinhaltigen Gemische von wenig Oelseife mit viel concentrirter Wasserglaslösung. Dieselbe wird bereitet durch Zusatz von 3 Proc. Glycerin und 12 Proc. Cocosöl zu concentrirter, etwas erwärmter Natronwasserglaslösung. Das Cocosöl wird hierdurch zunächst in eine Emulsion verwandelt und dann allmälig verseift.

Opodeldok, *Linimentum saponato-camphoratum.* Mit dem Namen Opodeldok bezeichnet man eine gelatinirte Lösung von 40 Thln. medicinischer Seife und 10 Thln. Kampher in 420 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc., in welcher vor dem Erkalten 2 Thle. Thymianöl, 3 Thle. Rosmarinöl und 25 Thle. Salmiakgeist aufgelöst worden sind.

Die reine, im Wesentlichen aus stearinsaurem und palmitinsaurem Natrium bestehende Talgseife eignet sich zur Herstellung des Opodeldoks nicht, weil bei der Aufbewahrung sich ein Theil des Natriumstearats in Gestalt von harten Körnchen ausscheidet (vergl. S. 416). Letztere Ausscheidung findet in noch höherem Maasse statt, wenn man zur Darstellung des Opodeldoks eine heisse alkoholische Stearinsäurelösung mit Soda neutralisirt.

Liniment. *Linimentum ammoniatum, Linimentum volatile*, flüchtiges Liniment. Mit dem Namen Liniment bezeichnet man ein dickflüssiges, weisses, emulsionsartiges Gemisch aus 3 Thln. Provenceröl, 1 Thl. Mohnöl und 1 Thl. Salmiakgeist. Im frisch bereiteten Zustande enthält das Liniment das Oel nur in emulsionsartiger Vertheilung, nicht in Gestalt von Ammoniakseife. Letztere entsteht aus einem Theile des fetten Oeles erst bei längerer Aufbewahrung und wird in Folge dessen das Liniment dickflüssiger.

Die Ammoniumsalze der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, die sogenannten Ammoniakseifen, zeichnen sich durch eine nur geringe Beständigkeit aus, indem sie schon bei der Aufbewahrung an der Luft, unter Abgabe von Ammoniak, eine Zersetzung erleiden.

Auch verdünnte Kalilauge und Natronlauge, ferner auch Kalkwasser besitzen die Eigenschaft, fettes Oel, wie z. B. Olivenöl, Mohnöl, Leinöl etc., in Linimente zu verwandeln. Diese emulsionsartigen Gemische erleiden jedoch, ebenso wie zuweilen auch das Ammoniakliniment, bei der Aufbewahrung all-

mälig wieder eine Trennung, indem sich das Oel an der Oberfläche des Gemisches langsam als trübe Schicht wieder ausscheidet.

Unlösliche Seifen. Wie bereits erwähnt, sind nur die Alkalisalze der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure in Wasser löslich, wogegen die übrigen Metallsalze dieser Säuren darin unlöslich sind. Letztere bezeichnet man daher im Gegensatze zu den ersteren als unlösliche Seifen. Die unlöslichen Seifen werden erhalten theils durch Fällung einer wässerigen oder verdünnt-alkoholischen Kali- oder Natronseifenlösung (1 : 10) mit den wässerigen Lösungen eines Salzes der betreffenden Metalle (1 : 10) — so z. B. die Calcium-, Baryum-, Strontium-, Magnesium-, Zink-, Eisen-, Mangan-, Aluminium-, Kupfer-, Quecksilber-, Silberseife —, theils durch directe Einwirkung der betreffenden Metalloxyde auf die Fette bei Gegenwart von Wasser oder besser auf rohe Oelsäure (siehe dort) — so z. B. die Zink-, Quecksilber- und Bleiseife —. Die durch Fällung bereiteten unlöslichen Seifen bilden amorphe, zerreibliche, in Wasser und in Alkohol unlösliche Massen, während die nach der letzteren Art dargestellten meist mehr klebrige, pflasterartige Beschaffenheit besitzen und daher gewöhnlich als Pflaster bezeichnet werden.

Die unlöslichen Seifen finden zum Theil technische Verwendung.

Pflaster.

Mit dem Namen Pflaster im engeren Sinne bezeichnet man besonders die Bleisalze der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure. Dieselben bilden amorphe, undurchsichtige, plastische Massen, welche in der Kälte spröde sind, bei gewöhnlicher Temperatur sich jedoch in der Hand kneten lassen. Erhitzt, schmelzen die Pflaster ohne Zersetzung zwischen 80 und 120° C. zu vollkommen klaren Flüssigkeiten, welche beim Erkalten wieder in eine amorphe Masse übergehen.

Die Consistenz des Bleipflasters ist eine verschiedene, je nachdem in demselben die Bleisalze der Stearin- und Palmitinsäure, oder aber die der Oelsäure überwiegen. Da die Bleisalze der Stearin- und Palmitinsäure für den arzneilichen Gebrauch als Pflaster eine etwas zu grosse Härte und Sprödigkeit besitzen, so pflegt nur ein Gemisch dieser Verbindungen mit ölsaurem Blei, welches eine geringere Härte, aber grössere Geschmeidigkeit und Klebkraft besitzt, zur praktischen Anwendung zu kommen.

Die Darstellung des Bleipflasters geschieht durch Erhitzen eines Gemisches der betreffenden Fette mit fein vertheiltem, mit Wasser angeriebenem Bleioxyd. Die Beendigung der Pflasterbildung macht sich einestheils durch die weisse Farbe der Masse bemerkbar, anderentheils aber auch dadurch, dass eine herausgenommene Probe beim Kneten im Wasser eine normale pflasterartige Beschaffenheit zeigt. Die Pflasterbildung vollzieht sich bereits bei der Wärme des Wasserbades, schneller geht dieselbe von Statten, wenn das Fett mit Bleioxyd, unter fortwährendem Rühren, bei Gegenwart einer genügenden Wassermenge, auf freiem Feuer erhitzt wird. Die Bildung des Bleipflasters ist auf nachstehende Gleichungen zurückzuführen:

$2[C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3] + 3PbO + 3H^2O = 2C^3H^5(OH)^3 + 3[(C^{18}H^{35}O^2)^2Pb]$

Tristearin (1780), (667,5), (54), Glycerin, Stearins. Blei (2317,5)

$2[C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3] + 3PbO + 3H^2O = 2C^3H^5(OH)^3 + 3[(C^{16}H^{31}O^2)^2Pb]$

Tripalmitin (1612), (667,5), (54), Glycerin, Palmitins. Blei (2149,5)

$2[C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3] + 3PbO + 3H^2O = 2C^3H^5(OH)^3 + 3[(C^{18}H^{33}O^2)^2Pb]$

Triolein (1768), (667,5), (54), Glycerin, Oelsaures Blei (2305,5).

Zur Darstellung von Bleipflaster findet gewöhnlich ein Gemisch gleicher Theile Schweinefett und Olivenöl Verwendung. Das Schweinefett besteht nahezu aus gleichen Theilen Tristearin (890), Tripalmitin (806) und Triolein (884), sein Moleculargewicht beträgt daher annähernd 860; die geringeren Qualitäten des Olivenöls enthalten durchschnittlich 2 Thle. Triolein (2 × 844) und 1 Thl. festen, im Wesentlichen aus Tripalmitin bestehenden Fettes (806), das Moleculargewicht des gewöhnlichen Olivenöls (858) ist daher annähernd das gleiche, wie das des Schweinefettes. Da nun nach obigen Gleichungen 2 Molecüle Fett zur Pflasterbildung je 3 Molecüle Bleioxyd und Wasser erfordern, so werden 100 Thle. eines Gemisches gleicher Theile Schweinefett und Olivenöl hierzu annähernd 39 Thle. Bleioxyd und 3,2 Thle. Wasser bedürfen:

$$(860 + 858) : 667,5 = 100 : x; \quad x = 38,84$$
$$(860 + 858) : 54 = 100 : x; \quad x = 3,14.$$

Da das Mengenverhältniss der Einzelbestandtheile in den natürlichen Fetten kein constantes ist, so lassen die Pharmacopoeen zur Darstellung von Bleipflaster nicht die zur Bildung von neutralem fettsauren Blei erforderliche Menge Bleioxyd anwenden, sondern einen Ueberschuss an letzterem — die *Pharm. germ. Ed. III.* schreibt z. B. gleiche Theile Schweinefett, Olivenöl und Bleioxyd vor —. In Folge dieses Ueberschusses an angewendetem Bleioxyd enthält das Bleipflaster nicht die obigen neutralen Bleisalze der Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, sondern basische Bleisalze derselben, d. h. obige Neutralsalze verbunden mit Bleioxyd, bezüglich Bleihydroxyd.

Bleipflaster.

Emplastrum lithargyri simplex, Emplastrum plumbi simplex, Emplastrum diachylon simplex.

Geschichtliches. Die Herstellung von Pflastern durch Kochen von Fetten mit Bleioxyd war schon im Alterthume bekannt, jedoch geschah dieselbe meist nach umständlichen und langwierigen Verfahren, häufig unter Zusatz von Stoffen, welche mit der Bildung des Pflasters durchaus nichts zu thun hatten. In rationellerer Weise findet die Darstellung der Pflaster erst statt, seitdem durch die Untersuchungen Chevreul's (1823) die Natur der Fette und der bei der Pflasterbildung vorgehende Process bekannt geworden ist.

Darstellung. In einem geräumigen, das Sechs- bis Achtfache des angewendeten Fettgemisches fassenden kupfernen Kessel erhitze man je 100 Thle.

Schweinefett und gewöhnlichen Olivenöls auf freiem Feuer auf etwa 90 bis 100°, und trage allmälig, unter fortwährendem Umrühren, 100 Thle. frisch gesiebter, von Kohlensäure, Mennige und metallischem Blei möglichst freier Bleiglätte, welche mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei angerieben ist, ein. Ist alle Bleiglätte eingetragen, so koche man die Masse unter stetem Umrühren und unter Vermeidung des Anbrennens (durch zeitweiligen Zusatz kleiner Mengen heissen Wassers) und Uebersteigens so lange, bis dieselbe weiss geworden ist und eine herausgenommene Probe beim Kneten in kaltem Wasser nicht mehr schmierige, sondern pflasterartige Beschaffenheit zeigt. Ist dieser Punkt erreicht, so füge man zu der noch heissen Pflastermasse eine grössere Menge heissen Wassers, rühre die Masse tüchtig durch, knete alsdann, zur vollständigen Entfernung des Glycerins, das halb erkaltete Pflaster noch mit Wasser aus, und forme es schliesslich durch Ausrollen in Stangen.

Das fertige Bleipflaster bildet eine weisse, oder gelblich-weisse, zähe Masse, welche beim Aufbewahren an Härte zunimmt. In Wasser und in Alkohol ist das Bleipflaster nicht löslich; von Aether wird es nur theilweise gelöst, indem letzterer nur das ölsaure Blei aufnimmt. In erwärmtem Terpentin und in anderen ätherischen Oelen löst sich das Bleipflaster leicht zu einer etwas trüben Flüssigkeit auf.

In der Kälte ist das Bleipflaster spröde und zerreiblich, durch die Wärme der Hand nimmt es jedoch bereits eine zähe und knetbare Beschaffenheit an. Schon unter 100° verflüssigt es sich zu einem trüben Liquidum, welches erst beim Erwärmen über 100° sich allmälig klärt.

Prüfung. Das Bleipflaster sei im frisch bereiteten Zustande von weisser, nach längerer Aufbewahrung von gelblich-weisser Farbe. Dasselbe besitze eine zähe, durchaus nicht schmierige oder fettige Beschaffenheit, ebenso nur einen schwachen, eigenartigen, keineswegs aber ranzigen Geruch.

Das Bleipflaster enthalte ferner weder unverbundenes Bleioxyd, noch Bleicarbonat, noch metallisches Blei. Diese Verunreinigungen setzen sich allmälig ab, wenn man eine Probe des zu prüfenden Bleipflasters längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhält, oder dasselbe in erwärmtem Terpentinöl löst.

Bleiweisspflaster.

Emplastrum cerussae, Emplastrum album coctum, Froschlaichpflaster.

Darstellung. 100 Thle. Olivenöl werden in einem geräumigen kupfernen Kessel zunächst mit 40 Thln. guter Bleiglätte und etwas Wasser (vergl. Bleipflaster), unter stetem Umrühren, auf freiem Feuer so lange gekocht, bis die Masse nahezu weiss geworden ist, alsdann füge man noch 72 Thle. fein gepulverten, frisch gesiebten Bleiweisses zu und setze das Kochen, bei Gegenwart einer genügenden, das Anbrennen verhütenden Wassermenge, noch bis zur Pflasterconsistenz fort.

Wie oben erörtert, erfordern 2×858 Thle. Olivenöl 667,5 Thle. Bleiglätte zur Pflasterbildung, oder 100 Thle. Olivenöl 38,9 Thle. Bleiglätte, es werden somit bei normaler Beschaffenheit des angewendeten Olivenöles die vorgeschriebenen 40 Thle. Bleioxyd schon ausreichen, um neutrales fettsaures Blei zu bilden. Letzteres wird durch das Bleihydroxyd, welches in dem Bleiweiss enthalten ist, in basisch-fettsaures Blei übergeführt, dem sich das Bleicarbonat des Bleiweisses nur mechanisch beimengt.

Das Bleiweisspflaster kann auch durch directes Kochen von Olivenöl mit einer entsprechenden Menge Bleiweiss bereitet werden, indessen ist hierzu viel

längere Zeit erforderlich, als es nach obiger Vorschrift der Fall ist. Neutrales Bicarbonat wirkt nur sehr schwach zersetzend auf die Fette ein.

Die *Pharm. germ. Ed. III.* lässt zur Darstellung des Bleiweisspflasters 60 Thle. Bleipflaster mit 35 Thln. feingepulverten Bleiweisses, die mit 10 Thln. Provenceröl sorgfältig angerieben sind, versetzen und das Gemisch unter zeitweiligem Wasserzusatz zur Pflasterconsistenz kochen.

Das Bleiweisspflaster bildet weisse, schwere, harte Massen, welche erst bei mässiger Wärme zähe und klebrige Beschaffenheit annehmen.

Braunes Pflaster.

Emplastrum fuscum, Emplastrum matris fuscum, Mutterpflaster.

Unter vorstehendem Namen findet ein Pflaster arzneiliche Anwendung, welches aus einem Gemische von Bleipflaster, dessen braun oder braunschwarz gefärbten Oxydationsproducten und vielleicht etwas Bleisuboxyd: Pb^2O, besteht.

Darstellung. 30 Thle. fein gepulverter Mennige werden mit 60 Thln. gewöhnlichen Olivenöls so lange unter Umrühren in einem kupfernen Kessel gekocht, bis die Masse eine schwarzbraune Farbe angenommen hat. Alsdann füge man noch 15 Thle. gelbes Wachs und 1 Thl. Campher, der mit 1 Thl. Olivenöl angerieben ist, zu und giesse das Pflaster schliesslich in Papierkapseln, die mit verdünntem Glycerin ausgestrichen sind.

Da die Bereitung des braunen Pflasters ohne Zusatz von Wasser geschieht, so muss das zur Pflasterbildung erforderliche Wasser (vergl. S. 431) erst auf Kosten des angewendeten Olivenöls und des von der Mennige abgegebenen Sauerstoffs gebildet werden. Ein weiterer Theil des zur Pflasterbildung nöthigen Wassers entsteht auch durch Zersetzung des aus dem Olivenöle abgeschiedenen Glycerins:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C^3H^8O^3} = \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} + \underset{\text{Acrolein.}}{C^3H^4O}$$

In letzterem Zersetzungsprocesse findet die bei der Bereitung des braunen Pflasters stattfindende Entwickelung stechend riechender, die Schleimhäute reizender Dämpfe von Acrolein eine Erklärung.

Die Pflasterbildung findet bei der Bereitung des braunen Pflasters erst bei einer ungleich höheren Temperatur statt, als dies bei der Darstellung des gewöhnlichen Bleipflasters der Fall ist. Eine Folge davon ist, dass das gebildete Bleipflaster durch Einwirkung des von der Mennige abgegebenen und auch aus der Atmosphäre aufgenommenen Sauerstoffs zum Theil in dunkel gefärbte, die Farbe des fertigen Pflasters verursachende Producte übergeführt wird. Ob bei letzterem Processe ein Theil des aus der Mennige zunächst gebildeten Bleioxyds:

$$Pb^3O^4 = 3PbO + O$$

in schwarzes Bleisuboxyd: Pb^2O, oder eine andere, dunkel gefärbte niedere Oxydationsstufe des Bleies übergeführt wird, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Bei längerer Aufbewahrung an Luft und Licht verliert das braune Pflaster seine dunkele Farbe, und nimmt allmälig eine gelbbraune Färbung an. Durch erneutes Kochen lässt sich jedoch die normale Farbe leicht regeneriren.

Die übrigen zahlreichen Pflaster, welche nach den verschiedenen Pharmacopöen officinell sind, enthalten meist gewöhnliches Bleipflaster als Grundsubstanz. Die in diesen sogenannten zusammengesetzten Pflastern neben Bleipflaster enthaltenen Substanzen werden mit demselben entweder durch einfaches Zusammenschmelzen vereinigt (z. B. Fett, Wachs, Colophonium), oder werden dem halb erkalteten Bleipflaster in feiner Vertheilung mechanisch bei-

gemengt (z. B. Gummiharze, Pflanzenpulver, Canthariden, Quecksilber etc.). Ueber einige andere aus roher Oelsäure bereitete pflasterartige Verbindungen siehe unter Oelsäure.

---

2. Zweibasische Säuren: $C^nH^{2n-2}O^4$ oder $C^nH^{2n}(CO.OH)^2$.

(Oxalsäurereihe.)

Die zweibasischen Säuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-2}O^4$ oder $C^nH^{2n}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ leiten sich, mit Ausnahme der Oxalsäure, von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe (siehe S. 79) ab durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch je eine Carboxylgruppe: CO.OH. Während die einbasischen organischen Säuren (Monocarbonsäuren), wie S. 315 erörtert, nur eine Carboxylgruppe enthalten, ist somit in den zweibasischen organischen Säuren (Dicarbonsäuren) die Carboxylgruppe zweimal vorhanden. Nach ihrem Anfangsgliede, der Oxalsäure, welche die beiden Carboxylgruppen direct mit einander verbunden enthält, pflegt diese Reihe der zweibasischen Säuren gewöhnlich als die Oxalsäurereihe bezeichnet zu werden.

Vorkommen und Bildung der Säuren der Oxalsäurereihe.

Die Säuren der Oxalsäurereihe finden sich zum Theil sowohl im freien, wie auch im gebundenen Zustande in der Natur fertig gebildet vor, und zwar nicht allein im Pflanzenreiche, sondern auch im Thierreiche. Auf künstlichem Wege entstehen dieselben bei der Salpetersäureoxydation der kohlenstoffreicheren Fettsäuren, der kohlenstoffreicheren Glieder der Oelsäurereihe, der Fette und anderer Verbindungen von hohem Kohlenstoffgehalte. Die meisten dieser Oxydationsprocesse verlaufen jedoch nicht in glatter und einfacher Weise, sondern es werden hierbei, neben anderen Producten, meist mehrere Glieder der Oxalsäurereihe gleichzeitig gebildet.

Die Glieder der Oxalsäurereihe entstehen ferner:

1. Bei der Oxydation der doppelt primären Glycole (siehe S. 247), z. B.

$$\underset{\text{Aethylenglycol}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CH^2.OH\end{matrix}} + 4O = 2H^2O + \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

2. Bei der Oxydation der primären Glieder der Milchsäurereihe (siehe daselbst), z. B.:

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH^2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + 2O = H^2O + \underset{\text{Oxalsäure.}}{\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}}$$

3. Durch Erhitzen der Dicyansubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe mit Kalilauge, z. B.:

$$C^2H^4(CN)^2 + 2KOH + 2H^2O = C^2H^4(CO.OK)^2 + 2NH^3$$
Dicyanäthan — Bernsteins. Kalium.

Diese Dicyansubstitutionsproducte der Ethane, welche man auch auffassen kann als die Dicyanadditionsproducte der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Alkylendicyanüre) oder als die Nitrile (siehe dort) der Säuren der Oxalsäurereihe, werden gebildet durch Einwirkung von Cyankalium auf die Dihalogensubstitutionsproducte der Ethane, z. B.:

$$C^2H^4Br^2 + 2KCN = C^2H^4(CN)^2 + 2KBr$$
Dibromäthan (Aethylendibromid) — Cyankalium — Dicyanäthan (Aethylendicyanid) — Bromkalium.

Es lassen sich jedoch nur diejenigen Dihalogenverbindungen in Dicyanide überführen, welche die Halogenatome an **zwei verschiedene** Kohlenstoffatome gebunden enthalten. Aethylidenchlorid: $CH^3.CHCl^2$, lässt sich daher **nicht** in Aethylidencyanid verwandeln.

4. Durch Ueberführung der Monohalogensubstitutionsproducte der Fettsäuren mittelst Cyankalium in Monocyansubstitutionsproducte und Erhitzen der letzteren mit Kalilauge, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + KCN = \begin{matrix} CH^2.CN \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + KCl$$
Monochloressigsäure — Cyankalium — Cyanessigsäure — Chlorkalium

$$\begin{matrix} CH^2.CN \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + KOH + H^2O = \begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ | \\ CO.OK \end{matrix} + NH^3$$
Cyanessigsäure — Malonsaures Kalium.

Durch letztere, praktisch vielfach verwendete Reactionen können die einbasischen Fettsäuren leicht in die zweibasischen Glieder der Oxalsäurereihe übergeführt werden. Umgekehrt lassen sich **einige** Säuren der Oxalsäurereihe in die der Fettsäurereihe verwandeln, wenn man erstere mit Kaliumhydroxyd, welches etwas Wasser enthält, schmilzt, oder sie im freien Zustande über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, z. B.:

$$C^3H^4O^4 + 3KOH = C^2H^3KO^2 + K^2CO^3 + 2H^2O$$
Malonsäure — Kaliumacetat.

5. Bei dem Erhitzen der Monobrom- oder Jodsubstitutionsproducte der Fettsäuren mit fein vertheiltem, sogenanntem molecularen, metallischem Silber, z. B.:

$$2C^3H^5JO^2 + 2Ag = 2AgJ + C^6H^{10}O^4$$
Monojodpropionsäure — Silber — Jodsilber — Adipinsäure.

6. Man führt die Malonsäure: $CH^2(CO.OH)^2$, bezüglich deren Aether, durch Einwirkung von Natrium in Mononatrium-, bezüglich in Dinatriumverbindungen über und lässt auf letztere Jodalkyle einwirken:

$$CH^2<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \quad CHNa<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \quad CNa^2<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$$

$$CH(CH^3)<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \quad C(CH^3)^2<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}.$$

Zur Ausführung dieser praktisch viel benutzten Synthese — **Malonsäuresynthese** —, versetzt man den Malonsäureäthyläther mit einer zehnprocentigen Auflösung von 1 bez. 2 Atomen Natrium in absolutem Alkohol, je nachdem man mono- oder dialkylirte Malonsäuren darstellen will, fügt alsdann eine äquivalente Menge von Jodalkyl zu und erhitzt auf dem Wasserbade am

Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, der abgeschiedene alkylirte Malonsäureäther mit Aether aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Aus diesen alkylirten Malonsäureäthern lassen sich die freien Säuren durch Verseifung mit Kalilauge, Zerlegen der hierdurch gebildeten Kaliumsalze mit Salzsäure und darauffolgendes Ausschütteln mit Aether, darstellen.

Ueber die Ueberführung der alkylirten Malonsäuren in einbasische Säuren siehe S. 316.

7. Ueber die Synthese zweibasischer Säuren mittelst Acetessigäther siehe dort.

Die Glieder der Oxalsäurereihe bilden sämmtlich, soweit dieselben bis jetzt bekannt sind, feste, krystallisirbare Verbindungen, welche sich meist nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lassen. Sie schmelzen zwar ohne Zersetzung, zerfallen jedoch bei höherer Temperatur in Wasser und Säureanhydrid, oder in Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalte.

Anhydride bilden beim Erhitzen nur diejenigen zweibasischen Säuren, welche die beiden Carboxylgruppen: CO.OH, an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten, wogegen die Säuren, welche die beiden Carboxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, neben CO^2, einbasische Säuren liefern, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2-CO.OH \\ | \\ CH^2-CO.OH \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix}\!\!>O$$

Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

$$CH^3-CH<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} = CO^2 + CH^3-CH^2-CO.OH$$

Isobernsteinsäure — Propionsäure.

Die Anfangsglieder der Oxalsäurereihe lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol mit stark saurer Reaction auf, wogegen die kohlenstoffreicheren Glieder in kaltem Wasser kaum noch löslich sind, sich aber in Alkohol und in Aether leicht auflösen.

In Folge des Vorhandenseins von je zwei Carboxylgruppen bilden die Glieder der Oxalsäurereihe zwei Arten von Salzen, nämlich saure und neutrale, je nachdem in einer oder in beiden Carboxylgruppen das Wasserstoffatom durch einwerthiges Metall ersetzt wird, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases} CO.OK \\ CO.OH \end{cases} \qquad C^2H^4\begin{cases} CO.OK \\ CO.OK \end{cases}$$

Saures bernsteinsaures Kalium — Neutrales bernsteinsaures Kalium.

Die bekanntesten der bis jetzt isolirten Glieder der Oxalsäurereihe sind die folgenden:

Oxalsäure . . . . $C^2H^2O^4$ oder $\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$

Malonsäure . . . . $C^3H^4O^4$ " $CH^2\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$

Bernsteinsäuren	$C^4H^6O^4$	oder	$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Brenzweinsäuren	$C^5H^8O^4$	"	$C^3H^6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Adipinsäuren	$C^6H^{10}O^4$	"	$C^4H^8\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Pimelinsäuren	$C^7H^{12}O^4$	"	$C^5H^{10}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Korksäuren	$C^8H^{14}O^4$	"	$C^6H^{12}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Azelaïnsäure	$C^9H^{16}O^4$	"	$C^7H^{14}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Sebacinsäure	$C^{10}H^{18}O^4$	"	$C^8H^{16}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Brassylsäure	$C^{11}H^{20}O^4$	"	$C^9H^{18}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
—	—		—
—	—		—
Roccellsäure	$C^{17}H^{32}O^4$	"	$C^{15}H^{30}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$

Oxalsäure: $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ oder $\begin{array}{c}CO.OH\\|\\CO.OH\end{array} + 2H^2O$.

Moleculargewicht: 126.

(In 100 Thln., C: 19,05; H: 1,59; O: 50,79; H^2O: 28,57.)

Syn.: *Acidum oxalicum*, *Acidum saccharinum*, Kleesäure, Sauerkleesäure, Zuckersäure.

Geschichtliches. Das saure Kaliumsalz der Oxalsäure, das Sauerkleesalz, wurde bereits in der Mitte des 17. Jahrhunderts von Angelus Sala aus *Rumex acetosa* dargestellt, jedoch erst von Marggraf (1740) und später besonders von Savary (1773) näher untersucht. Scheele stellte zuerst (1776) die freie Oxalsäure durch Oxydation von Zucker dar und wies später (1784) die Identität der auf diese Weise dargestellten, als Zuckersäure bezeichneten Verbindung mit der in dem Sauerkleesalz enthaltenen Säure nach.

Vorkommen. Die Oxalsäure findet sich in Gestalt ihrer Salze in der Natur, besonders im Pflanzenreiche, in ausserordentlicher Verbreitung. Im freien Zustande kommt sie nur selten vor (im *Boletus sulfureus*, *B. ignarius* und anderen Pilzen, der Kichererbse, *Cicer arietinum*), um so häufiger aber sind die Vorkommnisse der oxalsauren Salze. Das Kaliumsalz der Oxalsäure findet sich namentlich in den Oxalis- und Rumexarten, ferner in *Geranium acetosum*, *Spinacea oleracea*, *Phytolacca decandra*, *Rheum palmatum*, *Atropa Belladonna* etc.; das Natriumsalz in den meisten Species der Gattungen *Salsola* und *Salicornia*; das Ammoniumsalz im Guano. Besonders häufig kommt das Calciumsalz der Oxalsäure in den Pflanzen vor, und zwar zum Theil gelöst, zum Theil

abgelagert in den Zellen, in Form kleiner Krystalle. In zahlreichen Wurzeln, Rinden und Blättern ist daher oxalsaures Calcium aufgefunden worden. Besonders reich daran sind die Rhabarberwurzeln und einzelne Flechtenarten. Durch Verwesung der letzteren ist jedenfalls das als Thierschit bezeichnete Mineral entstanden, ebenso scheint auch der in Braunkohlenlagern vorkommende, aus oxalsaurem Eisenoxydul bestehende Oxalit oder Humboldtit vegetabilischen Ursprungs zu sein.

Auch im thierischen Organismus findet sich die Oxalsäure in Form ihres Calciumsalzes, so z. B. im Harn, in den Harnsedimenten, im Schleim der Gallenblase, in den als Maulbeersteine bezeichneten Harnsteinen, in den Excrementen und Gallenabgängen der Raupen, im Maikäfer etc.

Bildung. Die Oxalsäure ist ein ausserordentlich häufig auftretendes Product der Oxydation anderer organischer Verbindungen. Zahlreiche einfachere organische Körper, wie z. B. Aethylalkohol, Aethylenglycol, Glycolsäure, Baldriansäure etc. und fast alle kohlenstoffreicheren organischen Substanzen liefern Oxalsäure, wenn sie mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat oxydirt oder mit Kalihydrat geschmolzen werden.

Oxalsäure wird ferner gebildet bei der Einwirkung von trockenem Kohlensäureanhydrid auf Natrium bei 350 bis 360°:

$$2CO^2 + 2Na = \begin{array}{l} CO.ONa \\ | \\ CO.ONa \end{array};$$

beim raschen Erhitzen von Natriumformiat bei Luftabschluss über 400° C. (s. S. 323); bei der Zersetzung des Dicyangases durch Wasser oder durch wässerige starke Säuren:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CN \end{array} + 4H^2O + 2HCl = \begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2NH^4Cl,$$

und bei vielen anderen Processen.

Darstellung. Zur Darstellung der Oxalsäure diente früher ausschliesslich das in dem Safte der Oxalis- und Rumexarten enthaltene saure oxalsaure Kalium. Der Saft dieser Pflanzen wurde zu diesem Zwecke mit Bleizuckerlösung ausgefällt, der entstandene Niederschlag von oxalsaurem Blei nach dem Auswaschen mit Wasser mittelst Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt und die filtrirte Flüssigkeit dann zur Krystallisation eingedampft.

Gegenwärtig geschieht die Darstellung der Oxalsäure im Kleinen durch Oxydation des Zuckers mit Salpetersäure, im Grossen durch Zersetzung von Cellulose mittelst eines Gemisches aus Kalium- und Natriumhydroxyd.

a) Aus Zucker. 1 Thl. zerkleinerter Rohrzucker werde in einer geräumigen Porcellanschale mit 8 Thln. roher Salpetersäure anfänglich gelinde, allmälig bis zum Kochen erhitzt. Ist die heftige, von lebhafter Entwickelung rother Dämpfe begleitete Einwirkung vorüber, so dampfe man die Flüssigkeit auf etwa $^1/_6$ des ursprünglichen Volums ein und lasse alsdann erkalten. Die ausgeschiedenen Oxalsäurekrystalle sammele man hierauf auf einem Trichter, wasche sie nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser nach und krystallisire sie schliesslich aus der doppelten Menge heissen Wassers um.

b) Aus Cellulose. Die technische Gewinnung der Oxalsäure geschieht ausschliesslich durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Holz. Zu diesem Zwecke trägt man in eine Lauge vom specif. Gewichte 1,35, welche auf 40 Thle. Kaliumhydroxyd 60 Thle. Natriumhydroxyd enthält, 50 Thle. Späne von Tannen- oder Kiefernholz ein und erhitzt die breiartige Masse in 1 cm hoher Schicht auf eisernen Platten, unter häufigem Umkrücken, so lange auf 240 bis 250° C., bis die Masse vollkommen trocken und porös geworden und eine weissliche oder gelbliche Farbe angenommen hat. Durch Natriumhydroxyd allein, ohne Mitwirkung von Kaliumhydroxyd, werden unter sonst gleichen Bedingungen ungleich geringere Mengen von Oxalsäure erzeugt, als dies bei einem Gemenge der beiden Aetzalkalien der Fall ist.

Die weitere Verarbeitung der auf diese Weise gewonnenen Schmelze pflegt in der Weise zu geschehen, dass man dieselbe in kochendem Wasser löst, die geklärte Lösung auf ein kleines Volum eindampft, das nach dem Erkalten ausgeschiedene, im Wesentlichen aus oxalsaurem Natrium bestehende Salz sammelt (das angewendete Kaliumhydroxyd bleibt als Carbonat in den Mutterlaugen) und es nach abermaligem Lösen in kochendem Wasser mittelst Kalkmilch in unlösliches oxalsaures Calcium überführt. Letztere Verbindung wird alsdann gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen und mittelst Schwefelsäure in Calciumsulfat und in freie Oxalsäure zerlegt. Die weitere Reinigung der hierbei in Lösung gehenden Oxalsäure geschieht, nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Calciumsulfats, durch Eindampfen und Umkrystallisiren der zunächst gebildeten Krystalle.

c) Chemisch reine Oxalsäure. Um die käufliche Oxalsäure für analytische Zwecke von ihren Verunreinigungen an Kalium-, Natrium- und Calciumsalz vollständig zu befreien, löse man dieselbe in der zwei- bis dreifachen Menge heisser, verdünnter Salzsäure (von 12 bis 15 Proc. HCl), lasse die Lösung unter häufigem Umrühren erkalten, sammele das abgeschiedene Krystallmehl, wasche es nach dem vollständigen Abtropfen so lange mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis das Abfliessende nur noch eine schwache Chlorreaction liefert, und krystallisire dann die Säure aus heissem Wasser um. Diese Operationen sind nöthigenfalls mit der auf diese Weise gewonnenen Oxalsäure zu wiederholen, falls sich dieselbe noch nicht als vollkommen flüchtig erweist.

Die aus Zucker dargestellte Oxalsäure (s. oben) lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht in chemischer Reinheit erhalten.

Eigenschaften. Die Oxalsäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in farblosen, monoklinen Säulen von der Zusammensetzung $C^2H^2O^4 + 2H^2O$ und vom specif. Gewichte 1,641. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Oxalsäurekrystalle luftbeständig, bei höherer Temperatur verwittern sie, und gehen bei 100° in ein weisses Pulver von entwässerter Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, über. Die krystallisirte Oxalsäure schmilzt bei etwa 100° in ihrem Krystallwasser, bei höherer Temperatur sublimirt ein Theil im entwässerten Zustande, während die Hauptmenge Zersetzung erleidet. Wird die entwässerte Oxalsäure vorsichtig auf 150 bis 160° C. erhitzt, so sublimirt sie, unter Entwickelung stechender, zum Husten reizender Dämpfe, in feinen weissen Nadeln. Bei raschem Erhitzen findet vollständige Zersetzung statt, indem neben wenig Ameisensäure, Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser gebildet werden:

$$C^2H^2O^4 = H{-}CO\,.\,OH + CO^2$$
$$C^2H^2O^4 = CO + H^2O + CO^2$$

Die gleiche Zersetzung tritt auch ein, wenn eine mit etwas Urannitrat versetzte wässerige Oxalsäurelösung dem Sonnenlichte ausgesetzt wird.

Die Oxalsäure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Thln. Wasser und in $2^1/_2$ Thln. Alkohol zu einer stark sauer reagirenden und schmeckenden, giftig wirkenden Flüssigkeit. Siedendes Wasser und siedender Alkohol lösen die Oxalsäure fast in jedem Mengenverhältnisse, dagegen nimmt Aether nur wenig davon auf.

Trägt man in 12 Thle. concentrirter Schwefelsäure unter vorsichtigem Erwärmen 1 Thl. gepulverter Oxalsäure ein, so wird sie ohne Zersetzung gelöst und scheiden sich aus dieser Lösung bei längerem Stehen farblose Krystalle von wasserfreier Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, aus. Bei stärkerer Erwärmung mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Oxalsäure vollständig in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser. Die gleiche Zersetzung bewirken auch andere wasserentziehende Agentien, wie z. B. Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Chlorzink, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid etc. Die wasserfreie Oxalsäure resultirt auch in Krystallen, wenn die bei 100° C. getrocknete Oxalsäure in $2^1/_2$ Thln. heissen Eisessigs gelöst wird. Dieselbe schmilzt erst bei 186 bis 187° C.

Gegen Salpetersäure ist die Oxalsäure ziemlich beständig, indem sie erst bei anhaltendem Kochen damit zersetzt wird. Durch andere oxydirende Agentien zerfällt die Oxalsäure leicht in Kohlensäureanhydrid und Wasser. In letzterer Weise wirkt z. B. Kaliumpermanganat, besonders in saurer Lösung (s. I. anorgan. Thl., S. 824), Braunstein und Schwefelsäure (s. I. anorgan. Thl., S. 812), Bleisuperoxyd (s. I. anorg. Thl., S. 683), Platinmohr, Chromsäure etc.

Auch Chlor und Brom zersetzen bei Gegenwart von Wasser leicht die Oxalsäure, z. B.:

$$C^2H^2O^4 + 2\,Cl = 2\,HCl + 2\,CO^2.$$

Aehnlich wirken unterchlorige Säure, sowie die Chloride leicht reducirbarer Metalle, wie z. B. Goldchlorid (s. I. anorg. Thl., S. 1026) und Platinchlorid, letzteres jedoch nur im Sonnenlichte.

Schmelzende Aetzalkalien, ebenso Barythydrat, führen die Oxalsäure unter Entwickelung von Wasserstoff in Kohlensäure über, z. B.

$$C^2H^2O^4 + 4\,KOH = 2\,K^2CO^3 + 2\,H + 2\,H^2O.$$

Nascirender, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelter Wasserstoff verwandelt die Oxalsäure in Glycolsäure:

$$\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 4\,H = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O.$$

Schleimige Substanzen, vielleicht auch niedere pflanzliche und thierische Organismen wirken bei längerer Berührung mit wässeriger Oxalsäurelösung, namentlich im Lichte, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, zersetzend auf letztere ein.

Spec. Gewicht wässeriger Oxalsäurelösung bei 17,5° C. nach Gerlach:

Proc. $C^2H^2O^4 + 2H^2O$:	2	4	6	8	10
Specif. Gewicht:	1,007	1,014	1,021	1,028	1,035.

Ueber die Zersetzung der Oxalsäure beim Erhitzen mit Glycerin s. S. 321, sowie unter Allylalkohol.

Erkennung. Die Oxalsäure und die oxalsauren Salze werden zunächst leicht daran erkannt, dass sie beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid entwickeln. Besonders charakteristisch ist ferner das Verhalten gegen lösliche Kalksalze. Versetzt man die neutrale, ammoniakalische oder mit Essigsäure angesäuerte Lösung der Oxalsäure oder eines oxalsauren Salzes mit der Lösung eines Kalksalzes (von Chlorcalcium, Calciumacetat, Calciumsulfat), so entsteht entweder sofort, oder nach einiger Zeit ein weisser, fein krystallinischer Niederschlag von oxalsaurem Calcium, welcher in Wasser, Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure unlöslich ist, sich aber leicht in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure löst.

Die in Wasser unlöslichen oxalsauren Salze koche man behufs ihrer Erkennung mit überschüssiger Sodalösung, filtrire, übersättige das Filtrat mit Essigsäure und prüfe dann mit Chlorcalciumlösung, wie oben erörtert.

Die Auflösung der freien Oxalsäure, sowie die ihrer Salze in Salzsäure, scheidet aus Goldchloridlösung Gold aus. Letzteres findet in der Kälte und in verdünnter Lösung nur langsam statt, schneller erfolgt die Reduction in der Wärme (vergl. I. anorg. Thl., S. 1026).

Kaliumpermanganatlösung wird durch Oxalsäure und die Lösung der oxalsauren Salze in verdünnter Schwefelsäure in der Kälte langsam, rasch in der Hitze entfärbt (vergl. I. anorg. Thl., S. 824).

Nachweis der Oxalsäure und der oxalsauren Salze in toxicologischen Fällen.

Zum Nachweis freier Oxalsäure koche man das im Wasserbade möglichst ausgetrocknete Untersuchungsobject (Speisereste, Erbrochenes, Mageninhalt etc.) zwei bis drei Mal mit Alkohol, welcher mit etwas Salzsäure schwach angesäuert ist, aus, lasse die so erhaltenen Lösungen erkalten, filtrire sie, verjage den Alkohol nach Zusatz von etwas Wasser, und koche die restirende, zuvor filtrirte wässerige Flüssigkeit mit Natriumcarbonatlösung. Alsdann übersättige man das Filtrat mit Essigsäure und versetze es nach vollständiger Klärung schliesslich mit wenig Calciumacetat- oder Chlorcalciumlösung.

Der nach der Extraction mit Alkohol verbliebene Rückstand werde zum Nachweise von oxalsauren Salzen (besonders der Alkalisalze) alsdann mit heissem Wasser ausgezogen und das in dem filtrirten Auszuge enthaltene oxalsaure Salz, wie oben erörtert, ebenfalls in oxalsaures Calcium übergeführt. Obschon die durch Calciumsalze in essigsaurer Lösung bewirkte Fällung an sich schon für Oxalsäure und deren Salze beweisend ist, so suche man den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser, ausser durch obige Merkmale (s. Erkennung), doch noch in folgender Weise mit oxalsaurem Calcium zu identificiren:

1. Geglüht, erleide derselbe keine Schwärzung (Unterschied vom traubensauren Calcium) und hinterlasse einen alkalisch reagirenden, aus Calciumoxyd bestehenden Rückstand.

2. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte darauf ohne Einwirkung, damit erhitzt, findet, ohne Schwärzung, eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd statt.

3. Durch Kochen mit überschüssiger Sodalösung und Filtriren werde eine Flüssigkeit erhalten, die nach dem Uebersättigen mit Essigsäure von Neuem durch Kalksalze gefällt wird.

Da die pflanzlichen und thierischen Materialien häufig kleine Mengen von oxalsauren Salzen enthalten, so sollte man den Nachweis der Oxalsäure in toxicologischen Fällen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ ausführen. Zu letzterem Zwecke ist eine gewogene Menge des gleichmässig gemischten Untersuchungsobjectes im Wasserbade möglichst auszutrocknen, dann wiederholt mit Alkohol, der mit Salzsäure sauer gemacht ist, heiss zu extrahiren, hierauf sind die filtrirten Auszüge mit einer genügenden Wassermenge zu versetzen und ist der Alkohol zu verjagen. Die restirende wässerige Flüssigkeit ist sodann, nach dem Filtriren, ammoniakalisch und hierauf wieder mit Essigsäure stark sauer zu machen, und in derselben die Oxalsäure, wie es unten erörtert ist, als Calciumoxalat auszuscheiden. Da letzteres häufig durch Calciumphosphat etc. verunreinigt ist, so ist es bei genauen Bestimmungen zweckmässig, den Oxalsäuregehalt des Niederschlags mit titrirter Kaliumpermanganatlösung maassanalytisch zu ermitteln (vergl. S. 218).

Quantitative Bestimmung der Oxalsäure. Zur quantitativen Bestimmung der Oxalsäure versetzt man die heisse essigsaure, keine freien Mineralsäuren enthaltende Lösung derselben oder ihrer Salze mit einer zur Fällung genügenden Menge Chlorcalcium- oder Calciumacetatlösung, lässt die Mischung unter zeitweiligem Umrühren 12 bis 24 Stunden heiss stehen, sammelt hierauf den aus Calciumoxalat bestehenden krystallinischen Niederschlag und führt ihn, nach dem Auswaschen, durch Glühen in Calciumoxyd über (vergl. I. anorg. Thl., S. 624). Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(56)}{CaO} : \underset{(90)}{C^2H^2O^4} = \text{gefundene Menge } CaO : x.$$

Die in Wasser schwer oder unlöslichen oxalsauren Salze sind zuvor durch Kochen mit Sodalösung in lösliches Natriumoxalat zu verwandeln. Enthält die Lösung, aus welcher die Oxalsäure als Calciumoxalat gefällt werden soll, Salze des Eisens, Chroms, Aluminiums oder Kupfers, so sind auch diese vor der Fällung durch Kochen mit Natriumcarbonat abzuscheiden, da deren Oxalate mit Calciumoxalat lösliche Verbindungen bilden.

Prüfung der Oxalsäure. Die Reinheit der Oxalsäure ergiebt sich durch die vollständige Farblosigkeit der Krystalle, die vollkommene Löslichkeit in Wasser und die gänzliche Flüchtigkeit beim Erhitzen auf dem Platinbleche, ohne dass dabei eine Schwärzung eintritt. Bei roher und gereinigter Oxalsäure verbleibe im letzteren Falle nur ein sehr geringer, bei reiner Oxalsäure dagegen durchaus kein Rückstand.

Anwendung. Die Oxalsäure findet keine arzneiliche Anwendung, dagegen dient sie in ausgedehntem Maasse zu technischen Zwecken, so z. B. zur Herstellung von Aetzbeize in der Kattundruckerei — Enlevage — und in der Färberei — Reserve —, zum Entfärben von Stroh für Strohhüte, zum Entfernen von Rost- und Tintenflecken, in der

Gerberei zum Lederbleichen etc. Die chemisch reine Oxalsäure findet in der qualitativen und quantitativen Analyse Anwendung.

Oxalsaure Salze, Oxalate.

Die Oxalsäure ist die stärkste der bis jetzt bekannten organischen Säuren, welche nicht nur die übrigen organischen Säuren aus ihren Verbindungen frei macht, sondern sogar auch anorganische Säuren daraus abscheidet. In ihrer Affinität zu gewissen Salzbasen, besonders zum Natrium und Calcium, übertrifft die Oxalsäure selbst die stärksten Mineralsäuren. Auf letzterem Verhalten der Oxalsäure beruht z. B. die Ueberführung des Calciumsulfats und anderer Calciumsalze in Calciumoxalat, die Umwandlung von Chlornatrium und Natriumnitrat in saures Natriumoxalat etc.

Als zweibasische Säure bildet die Oxalsäure mit den meisten einwerthigen Metallen saure und neutrale Salze, mit dem Kalium und Ammonium liefert sie sogar noch übersaure Salze, welche aufzufassen sind als eine Vereinigung der sauren Salze mit freier Oxalsäure, z. B.:

CO . OK	CO . OK	CO . OK + CO . OH
|	|	| + |
CO . OH	CO . OK	CO . OH CO . OH
Saures Kaliumoxalat	Neutrales Kaliumoxalat	Uebersaures Kaliumoxalat.

Mit den zweiwerthigen Metallen bildet die Oxalsäure, mit Ausnahme des Baryums und Strontiums, nur neutrale Salze.

Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die oxalsauren Salze in Wasser wenig oder gar nicht löslich, starke Mineralsäuren lösen jedoch die in Wasser unlöslichen Oxalate unter Zersetzung auf.

Die in Wasser löslichen, stark giftig wirkenden Oxalate werden erhalten durch vollständige oder theilweise Neutralisation der Oxalsäure mit den Carbonaten oder Hydroxyden der betreffenden Metalle. Die in Wasser schwer oder unlöslichen Oxalate entstehen durch Wechselwirkung der Alkalioxalate mit den betreffenden Metallsalzen.

Beim Erhitzen erleiden die oxalsauren Salze ohne Ausnahme eine Zersetzung. Die Alkalioxalate liefern hierbei, unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Alkalicarbonat; die übrigen Metallsalze liefern Metalloxyd (z. B. Calcium-, Magnesium-, Zinkoxalat) oder Metall (z. B. Kobalt-, Nickel-, Silber-, Kupferoxalat), indem im ersteren Falle ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid, im letzteren Falle nur Kohlensäureanhydrid entweicht.

Antimon-Kaliumoxalat: $(C^2O^4)^3Sb^2 + 3\,C^2K^2O^4 + 12\,H^2O$ ($6\,H^2O$ und $8\,H^2O$), durch Eintragen von Antimonoxyd in eine siedende Lösung von saurem Kaliumoxalat bereitet, bildet büschelförmig gruppirte, farblose Nadeln, welche leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Dasselbe dient als Beize in der Färberei und Zeugdruckerei.

Wismuthoxalat: $(C^2O^4)^3Bi^2 + 6\,H^2O$, scheidet sich als ein weisses, krystallinisches Pulver aus, beim Eintragen von Wismuthnitratlösung (in

Salpetersäure) in überschüssige, gesättigte Oxalsäurelösung. In der heissen Lösung von Alkalioxalaten ist es löslich, unter Bildung von Doppelsalzen.

Neutrales Kaliumoxalat: $C^2K^2O^4 + H^2O$ (Dikaliumoxalat), bereitet durch Neutralisation von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat, bildet farblose, in der Wärme verwitternde rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 2,080. Es löst sich bei 16° in 3 Thln. Wasser.

Saures Kaliumoxalat: $C^2HKO^4 + H^2O$ (Monokaliumoxalat), findet sich in dem Safte der Oxalis- und Rumexarten, sowie in verschiedenen anderen Pflanzen (s. Oxalsäure). Künstlich wird es bereitet durch Neutralisation von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat und Auflösen einer gleichen Säuremenge in der neutralisirten Lösung. Das saure Kaliumoxalat bildet farblose, luftbeständige, sauer und bitter schmeckende, sauer reagirende, monokline Krystalle vom specif. Gewichte 2,04, welche bei 8° sich in 26,2 Thln., bei 100° in 14 Thln. Wasser lösen.

Uebersaures Kaliumoxalat: $[C^2HKO^4 + C^2H^2O^4 + 2\,H^2O]$ (Monokaliumdioxalat, Kaliumtetraoxalat), bereitet durch Neutralisation von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat und Auflösen der dreifachen Säuremenge in der neutralisirten Flüssigkeit, bildet sauer reagirende, trikline Krystalle vom specif. Gewichte 1,765, welche sich bei 13° in 55,2 Thln. Wasser lösen. Das Kaliumtetraoxalat findet für maassanalytische Zwecke, an Stelle von reiner Oxalsäure, Verwendung *).

Kleesalz.

Syn.: *Oxalium, Sal acetosellae, Kalium bioxalicum,* Sauerkleesalz, Bitterkleesalz.

Das unter vorstehenden Bezeichnungen als schwache Beize und zum Entfernen von Rost- und Tintenflecken — das Eisenoxyd-Kaliumoxalat ist in Wasser löslich — benutzte Salz ist meist ein Gemenge von saurem Kaliumoxalat und übersaurem Kaliumoxalat. Dasselbe löst sich in etwa 38 bis 40 Thln. kalten Wassers.

Das neutrale Natriumoxalat: $C^2Na^2O^4$ (Dinatriumoxalat), findet sich in den Salsola- und Salicorniaarten, sowie in *Mesembrianthemum crystallinum.* Es bildet luftbeständige Krystallkörner oder feine glänzende Nadeln, welche sich bei 13° in 31,6 Thln., bei 100° in 15,8 Thln. Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit lösen.

Das saure Natriumoxalat, $C^2HNaO^4 + H^2O$ (Mononatriumoxalat), bildet kleine, luftbeständige, sauer reagirende Krystalle, welche sich bei 15,5° in 60,8 Thln., bei 100° in 4,7 Thln. Wasser lösen.

Die künstliche Bereitung dieser beiden Natriumoxalate entspricht der der Kaliumoxalate.

Das neutrale Ammoniumoxalat: $C^2(NH^4)^2O^4 + H^2O$ (Diammoniumoxalat), kommt im Guano vor. Dargestellt durch Neutralisation oder Uebersättigung von Oxalsäure und Ammoniak, bildet es lange, farblose, glänzende, säulenförmige, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 1,50. Bei 15° lösen sie sich in 23,7 Thln. Wasser. Beim Erhitzen zersetzt sich das Diammoniumoxalat in Wasser und Oxamid: $\begin{matrix} CO\,.\,NH^2 \\ | \\ CO\,.\,NH^2 \end{matrix}$, ein weisses, in Wasser nahezu un-

*) Zur Einstellung der Kaliumpermanganatlösung sind **0,635** g $[C^2HKO^4 + C^2H^2O^4 + 2\,H^2O]$: 100 ccm zu lösen, und **nicht** 0,8467 g, wie I. anorg. Thl., 3. Aufl., S. 824 irrthümlich angegeben.

...liches Pulver, welches bei 200° durch Wasser wieder in Diammoniumoxalat zurückverwandelt wird. Ausser Oxamid und Wasser liefert das Diammoniumoxalat beim Erhitzen noch Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Ammoniak, Cyan und Blausäure. Das Diammoniumoxalat dient als Reagens auf Calciumsalze.

Das saure Ammoniumoxalat: $C^2H(NH^4)O^4 + H^2O$ (Monoammoniumoxalat), bildet sauer reagirende, monokline Krystalle vom specif. Gewichte 1,613, welche sich bei 11,5° in 16 Thln. Wasser lösen. Beim Erhitzen zersetzt es sich in Wasser und Oxaminsäure:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,NH^2 \\ | \\ CO\,.\,OH \end{array}$$

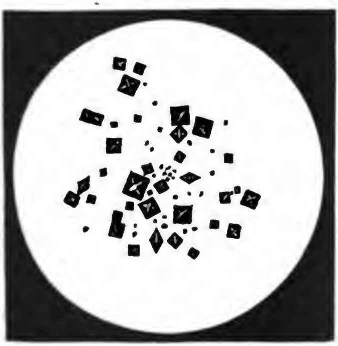
, ein sauer reagirendes, körniges Pulver, welches sich in 70 Thln. kalten Wassers löst und beim Kochen damit wieder in Monoammoniumoxalat übergeht.

Uebersaures Ammoniumoxalat: $[C^2H(NH^4)O^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O]$ (Monoammoniumdioxalat, Ammoniumtetraoxalat), krystallisirt in triklinen, sauer reagirenden Krystallen vom specif. Gewichte 1,652. Dieselben lösen sich bei 8° in 40 Thln. Wasser.

Die Darstellung des sauren und übersauren Ammoniumoxalats entspricht der der Kaliumsalze.

Calciumoxalat: $C^2CaO^4 + H^2O$, findet sich im Pflanzen- und Thierreiche in grosser Verbreitung (s. unter Oxalsäure). Dasselbe entsteht als ein weisser, krystallinischer, in Wasser und in Essigsäure unlöslicher, in Salz- und Salpetersäure löslicher Niederschlag, wenn Oxalsäure oder oxalsaure Salze mit löslichen Calciumverbindungen zusammengebracht werden (siehe unter Oxalsäure). Das gefällte Calciumoxalat enthält stets 1 Mol. Wasser, welches es bei 100° noch nicht verliert, sondern erst bei 200°, und es beim Liegen an der Luft rasch wieder aufnimmt. Mit Chlorcalcium verbindet sich das Calciumoxalat zu Doppelsalzen von verschiedener Zusammensetzung.

Fig. 39.



Scheidet sich das Calciumoxalat langsam aus Lösungen ab, wie z. B. in den Pflanzenzellen, im Harne (Harnsedimente), so enthält dasselbe 3 Mol. Wasser: $C^2CaO^4 + 3H^2O$, und bildet höchst charakteristische Krystalle, welche unter dem Mikroskope in zierlichen, glänzenden, das Licht stark brechenden Quadratoctaëdern, die mit Briefcouverten Aehnlichkeit haben (s. Figur 39), erscheinen.

Baryumoxalat: $C^2BaO^4 + H^2O$, und Strontiumoxalat: $C^2SrO^4 + H^2O$, sind weisse, in Wasser schwer, in heisser wässeriger Oxalsäurelösung, unter Bildung saurer Salze: $C^2BaO^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O$, $C^2SrO^4 + C^2H^2O^4 + 2H^2O$, lösliche Pulver.

Bleioxalat, C^2PbO^4, ist ein weisses, in Wasser und in Essigsäure unlösliches Pulver. Ein Basisch-Bleioxalat: $C^2PbO^4 + 2\,PbO$, entsteht beim Fällen von Ammoniumoxalatlösung mit Bleiessig.

Magnesiumoxalat: $C^2MgO^4 + 2\,H^2O$, ist ein weisses, in Wasser nahezu unlösliches, in Kalium- und Ammoniumoxalat sowie in anderen Ammoniumsalzlösungen lösliches Pulver.

Das Zinkoxalat: $C^2ZnO^4 + 2\,H^2O$, und das Cadmiumoxalat: $C^2CdO^4 + 2\,H^2O$, bilden je ein weisses, das Nickeloxalat: $C^2NiO^4 + 2\,H^2O$, ein grünlich-weisses, das Kobaltoxalat: $C^2CoO^4 + 2\,H^2O$, ein rosenrothes, das Kupferoxalat: $C^2CuO^4 + H^2O$, ein blaugrünes Pulver, welches je in Wasser nahezu unlöslich, in Ammoniak und in Alkalioxalaten unter Bildung von Doppelsalzen löslich ist.

Ferrooxalat: $C^2O^4Fe + 2\,H^2O$, findet sich in Braunkohlenlagern als Humboldtit oder Oxalit in gelben, haarförmigen Krystallen, meist aber in derben Massen. Künstlich wird es als ein schön gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Ferrosulfat- und Kaliumoxalatlösung.

Ferro-Kaliumoxalat: $C^2O^4Fe + C^2O^4K^2 + H^2O$, wird erhalten durch Kochen einer Lösung von frisch gefälltem Ferrooxalat mit Kaliumoxalatlösung in einer CO^2-Atmosphäre. Scheidet sich beim Erkalten in gelben Krystallen aus, welche sich im feuchten Zustande leicht oxydiren. Wirkt in saurer und alkalischer Lösung als starkes Reductionsmittel und findet daher für photographische Zwecke Anwendung.

Ferrioxalat: $(C^2O^4)^3Fe^2$, ist ein wenig beständiges, in Wasser leicht lösliches Salz. Ammoniumoxalat scheidet aus Ferrisalzlösung, namentlich auf Zusatz von Alkohol, einen rothbraunen Niederschlag eines basischen Salzes aus, welcher sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, unter Bildung eines Doppelsalzes, wieder löst.

Das Manganoxalat: $C^2MnO^4 + 2\,H^2O$, bildet ein röthliches, das Chromoxalat: $(C^2O^4)^3Cr^2$, ein blassgrünes, das Aluminiumoxalat: $(C^2O^4)^3Al^2$, ein weisses Pulver, welches je in Wasser unlöslich ist, sich aber in einem Ueberschusse von Alkalioxalat zu Doppelsalzen löst.

Das Quecksilberoxyduloxalat: $C^2Hg^2O^4$, das Quecksilberoxydoxalat: C^2HgO^4 (vergl. I. anorg. Thl., S. 973), und das Silberoxalat: $C^2Ag^2O^4$, sind weisse, in Wasser und in Oxalsäure unlösliche Pulver. Die beiden letzteren Salze explodiren durch Stoss und Schlag, ebenso beim Erhitzen.

Malonsäure: $C^3H^4O^4$ oder $CH^2\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases}$, findet sich in kleiner Menge in den Runkelrüben. Künstlich entsteht sie beim Kochen von Cyanessigsäure (s. S. 435) mit Kalilauge oder Salzsäure, bei vorsichtiger Oxydation der Aepfelsäure mit Kaliumdichromat, sowie des Propylens und Allylens mit Kaliumpermanganat. Zur Darstellung der Malonsäure löst man 100 Thle. Monochloressigsäure in 200 Thln. Wasser, neutralisirt mit 75 Thln. K^2CO^3, setzt 75 Thle. gepulvertes KCN von 98 Proc. zu und erwärmt gelinde. Die Flüssigkeit erhitzt sich dann von selbst weiter und geräth ins Sieden. Nach beendigter Reaction fügt man das doppelte Volum concentrirter Salzsäure zu, sättigt die erkaltete Mischung mit Chlorwasserstoffgas, dampft fast zur Trockne ein und schüttelt die gebildete Malonsäure mit Aether aus. Zur Darstellung von Malonsäure-Aethyläther verdampft man das Reactionsproduct der Monochloressigsäure mit K^2CO^3 und KCN zur Trockne, übergiesst den zerriebenen Rückstand in

einem Kolben mit $^2/_3$ seines Gewichtes absoluten Alkohols, sättigt die Mischung unter Erwärmen im Wasserbade mit Chlorwasserstoffgas, giesst nach dem Erkalten die Masse in Eiswasser und schüttelt schliesslich mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird hierauf mit wenig Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium entwässert, schliesslich der Aether abdestillirt und der restirende Malonsäureäther durch wiederholte Rectification gereinigt (Siedep. 195° C.)

Die Malonsäure krystallisirt in farblosen, bei 132° C. schmelzenden Blättern, die in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Erhitzt, zerfällt sie in Essigsäure und Kohlensäureanhydrid.

Erhitzt man eine kleine Menge Malonsäure mit der gleichen Menge wasserfreien Natriumacetats und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrids, so färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann gelbroth und zeigt eine, an das Fluorescein erinnernde Fluorescenz, die besonders stark auf Zusatz von Eisessig hervortritt.

Nitrosomalonsäure: $C{:}N.OH\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\end{array}\right.$, entsteht beim Erwärmen der Violursäure, einem Zersetzungsproducte der Harnsäure, mit Kalilauge, sowie bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesoxalsäure. Glänzende, prismatische, bei 139° C. schmelzende, bei stärkerem Erhitzen explodirende Nadeln. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in die, in leicht löslichen Prismen krystallisirende Amidomalonsäure: $CH(NH^2)\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\end{array}\right.$.

Bernsteinsäuren: $C^4H^6O^4$.

Während von der Formel der Oxalsäure und Malonsäure nur je eine zweibasische Säure existirt, sind von der Formel $C^4H^6O^4$ der Theorie nach zwei zweibasische Säuren möglich und auch wirklich bekannt:

$$\begin{array}{l}CH^2-CO.OH\\|\\CH^2-CO.OH\end{array}\qquad\qquad\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH<\begin{array}{l}CO.OH\\CO.OH\end{array}\end{array}$$

Aethylenbernsteinsäure oder gewöhnl. Bernsteinsäure — Aethylidenbernsteinsäure oder Isobernsteinsäure.

Diese beiden Bernsteinsäuren stehen in naher Beziehung zu der α- und der β-Halogenpropionsäure (s. S. 387), welche sich daher auch ohne Schwierigkeit darin verwandeln lassen, indem sie bei der Behandlung mit Cyankalium in eine α-, bezw. eine β-Cyanpropionsäure übergehen, die, ihrerseits mit Kalilauge oder Salzsäure gekocht, Aethylen-, bezw. Aethylidenbernsteinsäure liefern (vergl. S. 435):

$$\begin{array}{l}CH^3\\|\\CHBr\\|\\CO.OH\end{array}\qquad\qquad\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH-CN\\|\\CO.OH\end{array}\qquad\qquad\begin{array}{l}CH^3\\|\\CH-CO.OH\\|\\CO.OH\end{array}$$

α-Brompropionsäure — α-Cyanpropionsäure*) — Aethylidenbernsteinsäure

*) Eine α-Isocyanproprionsäure: $CH^3-CH<\begin{array}{l}NC\\CO.OH\end{array}$, soll in dem Giftsecrete des Kammmolches vorkommen.

Eine Isocyanessigsäure: $CH^2<\begin{array}{l}NC\\CO.OH\end{array}$, soll neben Methylcarbylamin: CH^3-NC (s. dort), in dem Giftsecrete der Kröten vorkommen. Künstlich kann die Isocyanessig-

CH^2J	$CH^2—CN$	$CH^2—CO.OH$
|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
β-Jodpropionsäure	β-Cyanpropionsäure	Aethylenbernsteinsäure.

Die Bezeichnungen Aethylen- und Aethylidenbernsteinsäure sind abgeleitet von den beiden isomeren, in den Bernsteinsäuren enthaltenen zweiwerthigen Kohlenwasserstoffresten, dem Aethylen: $\overset{|}{C}H^2—\overset{|}{C}H^2$, und dem Aethyliden: $CH^3—CH\diagup\diagdown$ (vergl. S. 158).

I. Aethylenbernsteinsäure: $\begin{array}{l} CH^2—CO.OH \\ \vert \\ CH^2—CO.OH \end{array}$.

Moleculargewicht: 118.

(In 100 Thln., C: 40,68; H: 5,08; O: 54,24.)

Syn.: *Acidum succinicum*, *Sal succini volatile*, gewöhnliche Bernsteinsäure.

Geschichtliches. Das Auftreten eines krystallinischen Sublimates bei der Destillation des Bernsteins wurde zuerst von Agricola, welcher dasselbe als flüchtiges Bernsteinsalz bezeichnete, in der Mitte des 16. Jahrhunderts beobachtet. Auf die saure Natur dieses Bernsteinsublimates machten jedoch erst Lemery im Jahre 1675 und später Barchusen (1696), Boulduc (1699), Boerhave (1732) aufmerksam. Näher untersucht wurde die Bernsteinsäure besonders von Stokar (1761), Berzelius, d'Arcet (1834), Döpping (1843), Dessaignes (1849), Liebig (1849) und Anderen.

Vorkommen. Die Bernsteinsäure findet sich im freien Zustande im Bernstein, in einigen Braunkohlen, im fossilen Holze, in dem Rindenüberzuge von *Morus alba* und im Terpentin verschiedener Pinusarten. In Gestalt von Salzen kommt sie vor im Kraute von *Lactuca sativa* und *Lactuca virosa*, im Wermuth, im Zittwersamen, im *Chelidonium majus*, im *Papaver somniferum*, im Gerstenmalze, in den unreifen Trauben, im Marienbader Mineralmoor etc. Auch im thierischen Organismus findet sich die Bernsteinsäure, so z. B. im Harn und im Blute des Rindes, Pferdes, Kaninchens etc., in der Thymusdrüse des Kalbes, der Schilddrüse und Milz des Rindes, in einigen krankhaften Exsudaten etc.

Bildung. Die Bernsteinsäure ist ein häufig auftretendes Oxydationsproduct kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, namentlich der Fette und der fetten Säuren, welche von der Buttersäure an aufsteigend durch längere Einwirkung von Salpetersäure ohne Ausnahme, neben anderen Producten, Bernsteinsäure liefern. Sie entsteht ferner

---

säure durch Einwirkung von Cyansilber auf Monobromessigsäure, sowie von Chloroform und Kalilauge auf Glycocoll dargestellt werden. Rechtwinklige Doppelpyramiden von eigenthümlichem Geruche und scharfem, ekelhaftem Geschmacke.

in kleiner Menge bei der alkoholischen Gährung und bildet daher einen constanten Bestandtheil des Weines, Bieres und anderer alkoholischer, nicht destillirter Getränke. Auch bei der Einwirkung von Fermenten auf Aepfelsäure (s. unten), auf Asparagin, auf Asparaginsäure, auf Fumarsäure, auf Maleïnsäure, auf Aconitsäure, ebenso bei der Spaltpilzgährung des Glycerins, Erythrits, Mannits, der Citronensäure, der Weinsäure etc. wird Bernsteinsäure gebildet. Bernsteinsäure wird ferner erzeugt bei der Fäulniss des Fleisches, bei dem Schmelzen von Gummi, Milchzucker und anderen Substanzen mit Aetzkali; bei der Einwirkung von Kalilauge auf Aethylendicyanid (s. S. 435) und auf β-Cyanpropionsäure (s. oben); bei der Reduction der Aepfelsäure und der Weinsäure mittelst Jodwasserstoff; bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Fumarsäure und auf Maleïnsäure, beim Erhitzen von Monobromessigsäure mit Silberpulver auf 180° C. etc.

Darstellung. Zur Darstellung der Bernsteinsäure dient fast ausschliesslich der Bernstein.

1. **Aus Bernstein.** Behufs Gewinnung von Bernsteinsäure erhitzt man Bernsteinabfälle in eisernen oder kupfernen Retorten, welche mit einer Vorlage versehen sind, bis zum ruhigen Schmelzen. Die hierbei sich verflüchtigende Bernsteinsäure setzt sich grösstentheils in Gestalt von Krusten in dem Retortenhalse an, während nur ein kleiner Theil sich mit Wasser und theerartigen Massen — rohem Bernsteinöle — in der Vorlage ansammelt. Der in der Retorte verbleibende harzartige Rückstand findet als Bernsteincolophonium zur Darstellung von Firniss Verwendung. Um die in dem wässerigen Destillate enthaltene Bernsteinsäure zu gewinnen, trennt man dasselbe von dem Bernsteinöle und dampft es zur Krystallisation ein. Die hierbei gewonnene Säure ist, ebenso wie die direct bei der Destillation des Bernsteins im festen Zustande erhaltene, noch stark durch Bernsteinöl verunreinigt, von welchem sie, nach dem Abpressen, selbst durch wiederholte Umkrystallisation kaum vollständig befreit werden kann. Die vollständige, von den Pharmacopöen jedoch meist nicht verlangte Reinigung der Bernsteinsäure gelingt dagegen leicht durch Kochen der rohen Säure mit Salpetersäure und Umkrystallisiren des nach dem Erkalten wieder abgeschiedenen Productes.

Die Ausbeute an Bernsteinsäure beträgt nach obiger Bereitungsweise 3 bis 5 Proc. vom angewendeten Bernstein. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kalilauge lassen sich dem gepulverten Bernstein bis zu 8 Proc. Bernsteinsäure entziehen.

2. **Aus Aepfelsäure** (nach **Liebig**). 12 Thle. rohen, aus Vogelbeersaft dargestellten äpfelsauren Calciums werden mit 40 Thln. Wasser und 1 Thl. faulem Käse, der mit Wasser zu einer Emulsion zerrieben ist, gemischt und alsdann die Masse so lange bei 30 bis 40° C. bei Seite gestellt (fünf bis sechs Tage), bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat:

a) $2\,C^4H^4CaO^5 + 3\,H^2O = (C^2H^3O^2)^2Ca + CaCO^3 + 3\,CO^2 + 8\,H$
Aepfelsaures Calcium — Essigsaures Calcium

b) $4\,C^4H^4CaO^5 + 8\,H = 4\,C^4H^4CaO^4 + 4\,H^2O$
Aepfelsaures Calcium — Bernsteinsaures Calcium.

Bierhefe (auf obige Mengen 3 bis 4 Thle.) bewirkt die gleiche Zersetzung. Ueberschreitet die während der Operation obwaltende Temperatur 30 bis 40° C.,

so findet eine Verminderung der Ausbeute an Bernsteinsäure statt, indem Wasserstoff entweicht und Buttersäure gebildet wird.

Nach vollendeter Einwirkung des Fermentes wird der aus bernsteinsaurem und kohlensaurem Calcium bestehende Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, als hierdurch noch ein Aufbrausen stattfindet. Hierauf fügt man noch die gleiche Menge verdünnter Schwefelsäure, als bereits verbraucht war, zu, kocht einige Zeit, filtrirt und dampft die so erzielte Lösung zur Krystallisation ein. Die auf diese Weise gewonnene Bernsteinsäure ist durch Umkrystallisation, unter Zusatz von etwas Thierkohle, weiter zu reinigen.

3 Thle. äpfelsaures Calcium liefern 1 Thl. reine krystallisirte Bernsteinsäure.

3. 2 kg roher Weinsäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und die Lösung auf 40 Liter verdünnt. Hierzu fügt man noch die Lösungen von 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat und 5 g Chlorcalcium, sowie 20 ccm gährender Ammoniumtartratlösung zu. Letztere wird durch Verdünnen einer Probe obiger Mischung mit dem 5fachen Volum Wasser und mehrtägiges Stehenlassen erhalten. Die Masse bleibt dann bei 25 bis 30° C. und möglichst beschränktem Luftzutritt 6 bis 8 Wochen stehen, bis alle Weinsäure verschwunden ist. Alsdann dampft man ein, klärt mit Eiweiss und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaction und Entfernung von allem Ammoniak. Nach dem Filtriren und Eindampfen krystallisirt bernsteinsaures Calcium aus, aus dem, wie oben erörtert ist, die freie Bernsteinsäure abgeschieden werden kann. Ausbeute 20 Proc.

Eigenschaften. Die Bernsteinsäure bildet farb- und geruchlose, stark sauer reagirende und schmeckende, monokline Prismen vom specif. Gewichte 1,552, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 20 Thln., bei 100° in weniger als 1 Thle. Wasser lösen. In Alkohol von 90 Proc. löst sich die Bernsteinsäure bei 15° C. im Verhältniss von 1 : 8, wenig dagegen nur in reinem Aether (1 : 80), gar nicht in Schwefelkohlenstoff, in Petroleumäther, in Benzol, in Chloroform und in Terpentinöl. Langsam erhitzt, fängt sie bei 120 bis 130° C. an zu sublimiren; rasch erhitzt, schmilzt sie bei 184° C. und kommt bei 235° C. unter Entwickelung stechend riechender, weisser Dämpfe ins Sieden, wobei sie grösstentheils zerfällt in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid: $C^4H^4O^3$ oder $\begin{matrix} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{matrix}\!\!>O$. Letzteres bildet farblose Krystalle, die bei 120° C. schmelzen, bei 260° C. sieden und mit Wasser gekocht wieder Bernsteinsäure liefern. In glatterer Weise entsteht das Bernsteinsäureanhydrid bei dem Erwärmen gleicher Molecüle Bernsteinsäure und Phosphorpentachlorid.

Wird Bernsteinsäure 5 bis 6 Stunden lang mit Wasser gekocht, die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit alsdann zum Syrup eingedampft und letzterer hierauf mit Chloroform ausgeschüttelt, so geht das Anhydrid der Acetondiessigsäure: $C^7H^8O^4$, in Lösung:

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{2\,C^4H^6O^4} = 2\,H^2O + CO^2 + \underset{\text{Acetondiessigsäureanhydrid.}}{C^7H^8O^4}$$

Letzteres resultirt beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 75° C. schmelzenden Blättern, die unlöslich in kaltem

Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform sind. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure geht dieses Anhydrid in Acetondiessigsäure: $CO<\begin{matrix}CH^2-CH^2-CO.OH\\CH^2-CH^2-CO.OH\end{matrix}$ (Hydrochelidonsäure), über, welche aus heissem Wasser in glänzenden, bei 143° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Wird die wässerige Bernsteinsäurelösung, bei Gegenwart von etwas Urannitrat, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so tritt Zersetzung in CO^2 und Propionsäure ein.

Concentrirte Schwefelsäure greift die Bernsteinsäure, selbst beim Erwärmen, nicht an; Schwefelsäureanhydrid führt sie in Sulfobernsteinsäure: $C^2H^3\begin{cases}(CO.OH)^2\\SO^3H\end{cases}$, eine zerfliessliche, dreibasische Säure, über. Gegen einige oxydirende Agentien verhält sich die Bernsteinsäure sehr widerstandsfähig, indem Salpetersäure, Chromsäure und Chlor kaum darauf einwirken. Brom wirkt erst bei höherer Temperatur und unter Druck auf Bernsteinsäure ein, unter Bildung von Monobrombernsteinsäure: $C^2H^3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, und Dibrombernsteinsäure: $C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, welche beide fest und krystallisirbar sind. Kaliumpermanganat führt die Bernsteinsäure in neutraler Lösung in Kohlensäure und Oxalsäure, in saurer Lösung dagegen nur in Kohlensäure über.

Schmelzendes Aetzalkali zersetzt die Bernsteinsäure unter Bildung von oxalsaurem, essigsaurem und kohlensaurem Kalium.

Nascirender Wasserstoff ist ohne Einwirkung auf Bernsteinsäure. Durch Elektrolyse zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid, Wasserstoff und Aethylen.

Erkennung. Die freie Bernsteinsäure charakterisirt sich durch ihre Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, die im Vorstehenden angegebenen Eigenschaften, sowie durch das Verhalten gegen Eisenoxyd- und Calciumsalze.

Bringt man Bernsteinsäurelösung mit der Lösung eines neutralen Eisenoxydsalzes zusammen, so entsteht entweder sofort, oder nach einiger Zeit ein voluminöser, zimmtbrauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd, ohne dass jedoch alles Eisenoxydsalz gefällt wird. Letzteres ist der Fall, sobald man die Bernsteinsäure zuvor mit Ammoniak neutralisirt (Unterschied vom Mangan, siehe S. 455).

Bernsteinsäurelösung (1 : 30 bis 40 bereitet) wird weder durch Chlorcalcium noch durch Kalkwasser getrübt, auch nicht nach der Neutralisation mit Ammoniak (vergl. bernsteinsaures Calcium). Auf Zusatz von Alkohol entsteht ein voluminöser Niederschlag von Calciumsuccinat. Chlorbaryum scheidet aus der wässerigen Lösung der bernsteinsauren Salze in der Siedehitze Baryumsuccinat aus, welches auf Zusatz von Salzsäure wieder in Lösung geht.

Bleiacetat bewirkt in einer Auflösung von Bernsteinsäure oder eines bernsteinsauren Salzes einen Niederschlag von bernsteinsaurem Blei, der sich sowohl in freier Bernsteinsäure, als auch in einem grossen Ueberschusse von Bleiacetatlösung wieder löst.

Goldchloridlösung wird durch Bernsteinsäure oder die Lösung eines bernsteinsauren Salzes in Salzsäure, selbst in der Wärme nicht reducirt;

Kaliumpermanganatlösung erleidet nur in der Kälte keine Veränderung, wird jedoch in der Wärme reducirt (s. oben). Erhitzt man ein inniges Gemisch aus einem trockenen bernsteinsauren Salze und saurem Kaliumsulfat, so sublimirt meist ein Gemisch aus Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäure in feinen Nadeln.

Aus den in Wasser schwer löslichen oder unlöslichen bernsteinsauren Salzen kann die Bernsteinsäure leicht durch Eindampfen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen des Verdampfungsrückstandes mit absolutem Alkohol oder Aether abgeschieden werden.

Die quantitative Bestimmung der Bernsteinsäure ist nur schwierig genau auszuführen, besonders bei Gegenwart von Weinsäure und Aepfelsäure, wie dies *in praxi* meist der Fall ist. (Vergl. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 21, S. 424 und 535.)

Officinelle Bernsteinsäure.

Zum arzneilichen Gebrauche findet nur die aus Bernstein durch Destillation bereitete Säure Verwendung. In Folge eines Gehaltes an Bernsteinöl bildet dieselbe gelbliche, empyreumatisch riechende und schmeckende Krystalle, welche gewöhnlich zu lockeren Krusten vereinigt sind. In Wasser löst sich die officinelle Bernsteinsäure zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit, die in der Ruhe jedoch nur wenige Flocken von empyreumatischen Substanzen absetzt.

Prüfung. Die Brauchbarkeit der officinellen Bernsteinsäure ergiebt sich durch die Farbe, die Löslichkeit in Wasser (1 : 20) und in Alkohol (1 : 10), sowie durch folgende Merkmale:

Erhitzt, verflüchtige sich die Bernsteinsäure vollständig, ohne Abscheidung von Kohle: anorganische Stoffe, Zucker, Weinsäure etc.

Mit Natronlauge erwärmt, entwickele die Bernsteinsäure keinen Ammoniakgeruch. Die wässerige, filtrirte Lösung (1 : 20) werde weder durch Chlorbaryumlösung, noch durch Silbernitratlösung, noch durch Schwefelwasserstoff verändert; ebensowenig erleide dieselbe bei der Uebersättigung mit Kalkwasser und darauf folgendem Erwärmen eine Trübung: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure. Die Anwesenheit von Weinsäure würde sich in der Bernsteinsäure auch durch die allmälige Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages zu erkennen geben, wenn man die wässerige Lösung (1 : 20) mit Kaliumacetat versetzt (siehe auch unter *Liqu. Ammon. succin.*).

Versetzt man die mit wenig Wasser angeschüttelte Bernsteinsäure mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und schichtet darauf die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung, so mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone bemerkbar: Salpetersäure.

Bernsteinsaure Salze, Succinate.

Die Bernsteinsäure bildet mit den meisten einwerthigen Metallen zwei Reihen von Salzen: neutrale und saure, je nachdem zwei oder ein Atom Wasserstoff der vorhandenen beiden Carboxylgruppen durch Metall ersetzt werden. Mit Kalium liefert sie ausserdem, entsprechend der Oxalsäure (s. S. 443 und 444), ein übersaures Salz.

Die Alkalisalze der Bernsteinsäure sind in Wasser leicht löslich, die Succinate der übrigen Metalle lösen sich in Wasser schwer oder gar nicht. Bei

200° C. erleiden die Succinate kaum eine Veränderung. Geglüht, zersetzen sie sich; je nach der Natur der Base verbleibt hierbei Carbonat, Metalloxyd oder Metall als Rückstand.

Die Darstellung der Succinate entspricht im Allgemeinen denen der Oxalate.

Das neutrale Kaliumsuccinat: $C^4H^4K^2O^4 + 3H^2O$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + 3H^2O$, bildet zerfliessliche, rhombische Krystalle; das saure Kaliumsuccinat: $C^4H^5KO^4 + 2H^2O$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + 2H^2O$, leicht lösliche, verwitternde, säulenförmige Krystalle. Das übersaure Kaliumsuccinat: $C^2H^4\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} + C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, krystallisirt wasserfrei und mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Das neutrale Natriumsuccinat: $C^4H^4Na^2O^4 + 6H^2O$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.ONa\\CO.ONa\end{cases} + 6H^2O$, bildet leicht lösliche, luftbeständige, monokline Krystalle; das saure Natriumsuccinat: $C^4H^5NaO^4 + 3H^2O$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.ONa\\CO.OH\end{cases} + 3H^2O$, leicht lösliche, trikline Krystalle.

Das neutrale Ammoniumsuccinat: $C^4H^4(NH^4)^2O^4$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.O(NH^4)\end{cases}$, krystallisirt in leicht löslichen, unter Abgabe von Ammoniak und Bildung des sauren Ammoniumsuccinats, leicht zersetzbaren, sechsseitigen Säulen; das saure Ammoniumsuccinat: $C^4H^5(NH^4)O^4$ oder $C^2H^4\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.OH\end{cases}$, in leicht löslichen, luftbeständigen, langen Säulen. Beide Ammoniumsuccinate gehen durch trockene Destillation in Succinimid: $C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>NH$, über. Letzteres krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in leicht löslichen, rhombischen Tafeln, die entwässert bei 125 bis 126° C. schmelzen und bei 287 bis 288° C. sieden. Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht das Succinimid in Tetrahydropyrrol: $C^4H^8.NH$, (Pyrrolidin) über (s. dort).

Succinimidquecksilber: $(C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>N)^2Hg$, *Hydrargyrum succinimidatum*, durch Lösen von frisch gefälltem HgO in erwärmter, wässeriger Succinimidlösung bereitet, ist in 1- und 2procentiger Lösung arzneilich empfohlen. Beim Verdunsten dieser Lösung resultirt das Succinimidquecksilber in seidenglänzenden, feinen Nadeln, welche in etwa 25 Thln. Wasser und in etwa 300 Thln. Alkohol löslich sind.

Liquor Ammonii succinici.

Ammonium succinicum solutum, *Liquor cornu cervi succinatus*, bernsteinsaure Ammoniumlösung.

Unter obigen Bezeichnungen fand nach *Pharm. germ. Ed. I.* eine etwa 13,5procentige, wässerige Auflösung von neutralem Ammoniumsuccinat, der die Bestandtheile von etwa $\frac{1}{3}$ Proc. ätherischen Thieröles (s. dort) beigemengt waren, arzneiliche Anwendung.

Darstellung. 32 Thle. officineller Bernsteinsäure werden mit 32 Thln. käuflichen Ammoniumcarbonats und 1 Thl. ätherischen Thieröles innig verrieben, hierauf allmälig 256 Thle. destillirten Wassers zugefügt und das

Gemisch, unter zeitweiligem Umschütteln, alsdann 24 Stunden bei Seite gestellt. Sollte die so gewonnene Flüssigkeit noch nicht neutral reagiren, so neutralisire man sie zunächst genau mit Ammoniak, filtrire sie alsdann und bewahre sie schliesslich in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Eigenschaften. Der auf diese Weise bereitete Liquor bildet eine klare, schwach gelbliche, allmälig, in Folge der eintretenden Zersetzung des beigemengten Thieröles, braun werdende, empyreumatisch riechende, salzig schmeckende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,050 bis 1,054. Bei längerer Aufbewahrung nimmt der Liquor allmälig schwach saure Reaction an, indem das ursprünglich gelöste neutrale Ammoniumsuccinat, unter Ammoniakverlust, in saures Ammoniumsuccinat übergeht. Letzteres Salz verbleibt als Rückstand, wenn man den Liquor eindampft.

Prüfung. Der *Liquor ammonii succinici* sei klar und verändere kaum blaues und rothes Lackmuspapier. Erhitzt, verflüchtige er sich, ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu hinterlassen.

Der Liquor sei frei von Schwefelsäure, von Salzsäure (zuvor ansäuern), von Salpetersäure, von Oxalsäure und von Metallen (s. Bernsteinsäure). Bei dem Ueberschichten mit einem gleichen Volumen Alkohol trete an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten keine Trübung auf: fremde Salze —.

Mit überschüssigem Kalkwasser erwärmt, zeige der Liquor keine Trübung: Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure —.

Versetzt man den Liquor so lange tropfenweise mit verdünnter Eisenchloridlösung, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht, so nehme die über letzterem stehende Flüssigkeit auf Zusatz eines geringen Eisenchloridüberschusses keine Rothfärbung an: Essigsäure —. Fügt man zu dieser Mischung alsdann noch etwas mehr Eisenchloridlösung und hierauf einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit, so scheide sich alles Eisen als basisches Succinat und Hydroxyd aus; bei Anwesenheit von Weinsäure, Citronensäure oder Zucker würde etwas Eisen in Lösung bleiben und daher in dem ammoniakalischen Filtrate durch Schwefelammonium nachgewiesen werden können.

Calciumsuccinat: $C^4H^4CaO^4 + 3\,H^2O$, scheidet sich allmälig in Nadeln aus, wenn man nicht zu verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und Ammoniumsuccinat zusammenbringt. Werden beide Lösungen heiss gemischt, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag: $C^4H^4CaO^4 + H^2O$. Beide Salze sind in Wasser nur wenig löslich. Sind die beiden zur Herstellung von Calciumsuccinat benutzten Lösungen sehr verdünnt, so findet keine Abscheidung desselben statt (vergl. S. 451).

Baryumsuccinat: $C^4H^4BaO^4$, Strontiumsuccinat: $C^4H^4SrO^4$, Bleisuccinat: $C^4H^4PbO^4$, Zinksuccinat: $C^4H^4ZnO^4$, Kupfersuccinat: $C^4H^4CuO^4$, Quecksilberoxydulsuccinat: $C^4H^4Hg^2O^4$, Quecksilberoxydsuccinat: $C^4H^4HgO^4$*), Silbersuccinat: $C^4H^4Ag^2O^4$, bilden sich als mehr oder minder krystallinische, in Wasser und in Bernsteinsäurelösung nur sehr wenig, in Salpetersäure dagegen leicht lösliche Niederschläge, wenn man eine mässig verdünnte Lösung von Alkalisuccinat mit der des betreffenden Metallsalzes zusammenbringt.

Magnesiumsuccinat: $C^4H^4MgO^4 + 6\,H^2O$, Nickelsuccinat: $C^4H^4NiO^4 + 4\,H^2O$, und Mangansuccinat: $C^4H^4MnO^4 + 4\,H^2O$, bereitet durch Neutralisation von Bernsteinsäure mit den betreffenden Carbonaten, bilden in Wasser lösliche Krystalle.

*) Quecksilberchloridlösung wird durch Alkalisuccinat nicht gefällt, wohl aber Quecksilberoxydacetat- und -nitratlösung.

Basisch-Eisenoxydsuccinat scheidet sich als ein voluminöser roth- oder zimmtbraun gefärbter Niederschlag ab beim Zusammenbringen von Eisenchloridlösung mit Alkalisuccinat. Ein Theil der Bernsteinsäure wird hierbei frei gemacht, dagegen das Eisen, bei Anwendung von überschüssigem Alkalisuccinat, vollständig gefällt. Da Mangansalze unter diesen Bedingungen nicht gefällt werden, so bedient man sich bisweilen der Ammoniumsuccinatlösung, um Eisen und Mangan von einander zu scheiden.

Amidobernsteinsäure: $C^2H^3(NH^2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Asparaginsäure). Diese von der Aethylenbernsteinsäure sich durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe NH^2: Amidogruppe, ableitende Säure findet sich fertig gebildet in der Zuckerrübenmelasse und in den Kürbiskeimlingen. Sie entsteht bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch Erhitzen derselben mit Brom und Wasser, oder mit Zinnchlorür und Salzsäure, sowie bei der künstlichen Verdauung derselben mit Pankreas; sie wird ferner gebildet bei dem Kochen von Asparagin mit Säuren oder Basen.

Zur Darstellung werden 100 g gepulverten Asparagins mit 408 ccm Salzsäure von 12,5 Proc. HCl am Rückflusskühler allmälig zum Kochen erhitzt, hierin zwei bis drei Stunden erhalten und nach dem Abkühlen mit 200 ccm Ammoniak von 6 Proc. NH^3 versetzt. Nach mehreren Stunden scheidet sich die Asparaginsäure in farblosen Kryställchen aus. Die Amidobernsteinsäure krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, welche sich schwer in kaltem Wasser (1 : 250), leichter in heissem Wasser, kaum in Alkohol lösen. Sie dreht den polarisirten Lichtstrahl in wässeriger, in alkalischer und in schwach essigsaurer Lösung nach links, in stark salzsaurer Lösung nach rechts und verbindet sich, ähnlich wie das Glycocoll (siehe S. 384), mit Säuren und mit Basen zu Salzen. Durch Barytwasser und durch Kalilauge wird die Asparaginsäure, selbst beim Kochen, nicht zersetzt. Salpetrige Säure führt sie in Aepfelsäure über (Asparacumsäure.)

Inactive Asparaginsäure entsteht beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der Aepfelsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure auf 180 bis 200° C. und Kochen des Rückstandes mit Salzsäure. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von activer Asparaginsäure mit Salzsäure auf 170 bis 180° C., sowie bei 20stündigem Erhitzen von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 140 bis 150° C. Die inactive Asparaginsäure bildet kleine, farblose, monokline Krystalle, die sich bei 13,5° C. in 208 Thln. Wasser lösen. Sie ist zu betrachten als eine Verbindung gleicher Molecüle rechts- und linksdrehender Asparaginsäure, durch deren Vereinigung sie auch erzeugt werden kann. Erhitzt man den Monoäthyläther der inactiven Asparaginsäure mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht ein Gemisch von rechts- und linksdrehendem Asparagin, aus denen sich, wie oben erörtert ist, eine rechts- und eine linksdrehende Asparaginsäure gewinnen lässt.

Asparagin: $C^2H^3(NH^2)\begin{cases}CO.NH^2\\CO.OH\end{cases} + H^2O$.

(Asparaginsäureamid, Amidobernsteinsäureaminsäure, Links-Asparagin, Althäin.)

Das Asparagin oder die Amidobernsteinsäureaminsäure findet sich fertig gebildet in vielen Pflanzensäften; namentlich ist es in solchen Pflanzentheilen enthalten, die sich im Dunkeln entwickelt haben. So kommt es z. B. vor im Spargel, in der Süssholz-, Althee- und Schwarzwurzel, in den Runkelrüben, in

den im Dunkeln entwickelten Keimen der Leguminosen, in den entwickelten Leguminosenpflanzen vor der Blüthe, in den Keimen des Getreides etc.

Das Asparagin wird dargestellt durch wiederholtes Extrahiren von Altheewurzel mit kaltem Wasser, Eindampfen der Auszüge auf ein kleines Volum und Umkrystallisiren der nach mehrwöchentlichem Stehen ausgeschiedenen Krystallkrusten aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Geeigneter noch als der Auszug der Altheewurzel ist zur Darstellung von Asparagin der ausgepresste Saft von farblosen Wickenkeimen, welche sich im Keller bis zu 50 bis 60 cm Länge entwickelt haben. Zur Abscheidung der Eiweissstoffe kocht man denselben auf, dampft die filtrirte Lösung zum Syrup ein und reinigt die nach längerer Zeit ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisation.

Zur Abscheidung des Asparagins aus zuvor durch Aufkochen, oder durch Bleiessig geklärten Pflanzensäften kann auch dessen Fällbarkeit durch Quecksilberoxydnitratlösung Verwendung finden. Der hierdurch entstandene Niederschlag ist auszuwaschen, durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen und das Filtrat zur Krystallisation einzudampfen.

Künstlich wird das Asparagin erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Asparaginsäureäther (siehe oben), sowie von alkoholischem Ammoniak auf Monobrombernsteinsäureäther bei 105 bis 110° C. Im letzteren Falle entsteht zunächst Asparaginsäureimid: $C^4H^6N^2O^2$, welches, mit Wasser auf 100° erhitzt, optisch inactives Asparagin liefert, das jedoch bei der Krystallisation in Rechts- und Links-Asparagin zerfällt.

Das gewöhnliche (Links-) Asparagin bildet farblose, nicht unzersetzt flüchtige, harte, rhombische Säulen, welche sich schwer in kaltem Wasser (bei 20° C. 1 : 47), kaum in Alkohol lösen. Es dreht in neutraler oder alkalischer Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links, in saurer Lösung nach rechts. Mit Säuren und mit Basen verbindet es sich zu Salzen. Beim Kochen mit Wasser erweist sich das Asparagin sehr beständig, beim Kochen mit Säuren oder Aetzalkalien wird ihm die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak entzogen, unter gleichzeitiger Bildung von Asparaginsäure. Salpetrige Säure erzeugt Aepfelsäure. Durch Gährung mit faulem Käse entsteht Ammoniumsuccinat. Kupferhydroxyd wird beim Kochen von Asparaginlösung mit lasurblauer Farbe aufgelöst; beim Erkalten scheidet sich ein blauer Niederschlag von Asparaginkupfer: $(C^4H^7N^2O^3)^2Cu$, aus.

Ein in neutraler und in alkalischer Lösung rechtsdrehendes Asparagin findet sich neben dem gewöhnlichen, linksdrehenden Asparagin in den Wickenkeimen. Das rechtsdrehende Asparagin besitzt süssen Geschmack, während das linksdrehende geschmacklos ist.

Das Asparagin fand zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Asparagin-Quecksilber: $(C^4H^7N^2O^3)^2Hg$, ist in wässeriger, 1 Proc. HgO enthaltender Lösung arzneilich empfohlen. Frisch gefälltes, aus 0,9 g $HgCl^2$ bereitetes Quecksilberoxyd wird durch Schütteln in einer Lösung von 1 g Asparagin in 5 g Wasser aufgelöst, diese Flüssigkeit mit Wasser zu 72 g verdünnt und filtrirt.

II. Aethylidenbernsteinsäure: $\overset{CH^3}{\underset{|}{}}CH<^{CO.OH}_{CO.OH}$.

(Isobernsteinsäure.)

Die mit der gewöhnlichen oder der Aethylenbernsteinsäure isomere Aethylidenbernsteinsäure entsteht, wie S. 448 erörtert, bei dem Kochen von α-Cyan-

propionsäure mit Kalilauge. Sie wird ferner gebildet durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf Malonsäureäther (siehe S. 435).

Die Isobernsteinsäure bildet farblose, in 1,6 Thln. Wasser lösliche Krystalle, die schon unter 100° sublimiren, bei 134° C. schmelzen und bei 150° C. in Kohlensäureanhydrid und Propionsäure zerfallen. Die Alkalisalze derselben werden durch Eisenchloridlösung nicht gefällt.

Amidoisobernsteinsäure: $CH^3—C(NH^2)<^{CO.OH}_{CO.OH}$, Isoasparaginsäure, bildet durchsichtige, farblose, prismatische Krystalle, welche sich bei 16° C. 1:42 in Wasser lösen. Die Lösung ist optisch inactiv. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht CO^2 und α-Alanin. Die Isoasparaginsäure entsteht beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit wässeriger Blausäure und Ammoniak, und Zersetzen des Reactionsproductes mit Barytwasser.

Amidoisobernsteinsäureaminsäure: $CH^3—C(NH^2)<^{CO.NH^2}_{CO.OH}$, Isoasparagin, bildet hexagonale, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Krystalle, deren Lösung optisch inactiv ist.

Brenzweinsäuren: $C^5H^8O^4$ oder $C^3H^6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

(Pyroweinsäuren.)

Die vier der Theorie nach möglichen Brenzweinsäuren sind sämmtlich bekannt.

I. Normale Brenzweinsäure: $\begin{matrix}CH^2—CO.OH\\|\\CH^2\\|\\CH^2—CO.OH\end{matrix}$ (Glutarsäure) kommt in den Waschwässern der rohen Schafwolle vor. Sie entsteht bei dem Kochen von normalem Propylencyanid: $C^3H^6(CN)^2$, mit Kalilauge, bei der Reduction der Oxyglutarsäure mittelst Jodwasserstoff, bei der Oxydation der Stearinsäure, Sebacinsäure und Oelsäure mit Salpetersäure, bei der Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd, und bei verschiedenen anderen Reactionen.

Klinorhombische, bei 96 bis 97° schmelzende, bei 299° unzersetzt siedende Blättchen, die sich bei 14° in 1,2 Thln. Wasser lösen.

Glutaminsäure: $C^3H^5(NH^2)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (normale Amidobrenzweinsäure), findet sich in der Rübenzuckermelasse, sowie in den Wicken- und Kürbiskeimlingen. Sie entsteht ferner bei der Spaltung der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure, oder mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Farblose, in Wasser schwer lösliche, bei 202° C. schmelzende, rhombische Pyramiden. Verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen. Die neutralen Salzlösungen sind linksdrehend, die sauren Lösungen rechtsdrehend. Eine inactive Glutaminsäure resultirt beim Erhitzen des Eiweisskörpers Conglutin mit Barytwasser auf 150 bis 160° C. Letztere Glutaminsäure wird durch *Penicillium glaucum* in eine, in saurer Lösung linksdrehende Modification übergeführt. Beim Erhitzen auf 180 bis 190° C. geht die Glutaminsäure in die in grossen Prismen krystallisirende Pyroglutaminsäure: $C^5H^7NO^3$, und bei noch stärkerem Erhitzen in Pyrrol: $C^4H^4.NH$, über.

Das dem Asparagin entsprechende, in farblosen Nadeln krystallisirende Amid der Glutaminsäure: $C^3H^5(NH^2)\begin{cases}CO.NH^2\\CO.OH\end{cases}$, Glutamin, findet sich in der Rübenzuckermelasse, in den Kürbiskeimlingen, in den Wickenkeimlingen,

in den Knollen von *Stachys tuberifera* und in vielen anderen Pflanzen. Das Glutamin löst sich 1 : 25 in Wasser. Die schwefelsaure Lösung ist rechtsdrehend. Durch Quecksilberoxydnitrat wird es, ähnlich dem Asparagin, gefällt.

II. Gewöhnliche Brenzweinsäure: $\begin{matrix} CH^3—CH—CO.OH \\ \vert \\ CH^2—CO.OH \end{matrix}$ (Methylbernsteinsäure), entsteht durch langsame trockene Destillation der mit dem gleichen Gewicht Bimssteinpulver gemengten Weinsäure oder durch Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure auf 180°. Sie wird ferner gebildet beim Kochen von gewöhnlichem Propylencyanid: $C^3H^6(CN)^2$, mit Kalilauge; bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Brenzcitronensäuren (siehe dort); bei dem Schmelzen von Gummigutti mit Aetzkali etc. Zur Reinigung der Brenzweinsäure kann das schwer lösliche saure Kaliumsalz oder das Calciumsalz derselben dienen. Kleine, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, farblose, bei 112° C. schmelzende Krystalle, die bei höherer Temperatur in Wasser und Brenzweinsäureanhydrid: $C^5H^6O^3$, eine bei 245° C. siedende Flüssigkeit, zerfallen. In wässeriger Lösung zerfällt die Brenzweinsäure, bei Gegenwart von etwas Urannitrat, unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in CO^2 und Normal-Buttersäure.

III. Aethylmalonsäure: $CH^3—CH^2—CH<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$, entsteht durch Zersetzung von α-Cyanbuttersäure mit Kalilauge, sowie durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Malonsäureäther (siehe S. 435). Vierseitige, leicht lösliche, bei 111,5° C. schmelzende rhombische Prismen, die gegen 160° C. in Kohlensäureanhydrid und in Buttersäure zerfallen.

IV. Dimethylmalonsäure: $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$, wird erhalten durch Kochen von Cyanisobuttersäure mit Kalilauge, sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dinatriummalonsäureäther (siehe S. 435). Leicht lösliche, vierseitige Prismen, welche bei 117° C. schmelzen, gegen 120° C. sublimiren und bei 170° C., unter Zersetzung in Kohlensäureanhydrid und Isobuttersäure, schmelzen.

Die kohlenstoffreicheren Glieder der Oxalsäurereihe entstehen, mit Ausnahme der Roccellsäure, bei der Oxydation der Fette und der kohlenstoffreicheren Fettsäuren mittelst Salpetersäure. Die Trennung der hierbei auftretenden verschiedenen Producte geschieht durch fractionirte Krystallisation aus Aether.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Isomeren dieser Säuren, besonders der kohlenstoffreichen, sind meist nur wenige Vertreter näher bekannt.

Von der Formel $C^4H^8(CO.OH)^2$ existiren der Theorie nach neun, welche sämmtlich bekannt sind.

I. Adipinsäure: $\begin{matrix} CH^2—CH^2—CO.OH \\ \vert \\ CH^2—CH^2—CO.OH \end{matrix}$, entsteht neben Bernsteinsäure beim Kochen von Sebacinsäure mit Salpetersäure, sowie beim Erhitzen von β-Jodpropionsäure (siehe S. 435) mit pulverförmigem Silber auf 150° C.

Glasglänzende, in Aether (1 : 165) und in kaltem Wasser (1 : 70) schwer lösliche, in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche, bei 149° C. schmelzende Blätter. Die Adipinsäure destillirt unzersetzt bei 265° C. Durch trockene Destillation von adipinsaurem Calcium resultirt pfefferminzartig riechendes, bei 130° C. siedendes Adipinketon: $C^4H^8.CO$. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht führt letzteres in Glutarsäure über.

II. Die aus der α-Brompropionsäure mittelst Silber und durch verschiedene andere Reactionen darstellbare Adipinsäure, die symmetrische Dimethylbernsteinsäure: $\begin{array}{l}CH^3—CH—CO.OH\\ \quad\quad\ \ |\\ CH^3—CH—CO.OH\end{array}$, ist in zwei alloisomeren inactiven Formen bekannt, deren Isomerie vielleicht eine ähnliche Erklärung findet, wie die der Maleïn- und Fumarsäure (siehe S. 57) oder der Traubensäure und inactiven Weinsäure (siehe S. 54). Die in 97 Thln. Wasser lösliche Para- oder fumaroide Form bildet Prismen, die im reinen Zustande bei 196° C. schmelzen; die in 3,3 Thln. Wasser lösliche Anti- oder maleïnoide Form krystallisirt in Prismen, die bei 123 bis 124° C. schmelzen.

III. Unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure: $\begin{array}{l}CH^2—CO.OH\\ |\\ C(CH^3)^2—CO.OH\end{array}$, entsteht in geringer Menge bei der Oxydation des Copaivaöles. Schmelzpunkt 138° C.

IV. α-Methylglutarsäure: $CH^2<\begin{array}{l}CH^2—CO.OH\\ CH(CH^3)—CO.OH\end{array}$, schmilzt bei 78° C.

V. β-Methylglutarsäure: $CH^3.CH<\begin{array}{l}CH^2—CO.OH\\ CH^2—CO.OH\end{array}$, schmilzt bei 86° C.

VI. Aethyl-Bernsteinsäure: $\begin{array}{l}C^2H^5.CH—CO.OH\\ \quad\quad\ \ |\\ \quad\quad\ CH^2—CO.OH\end{array}$, schmilzt bei 98° C.

VII. Methyläthyl-Malonsäure: $\begin{array}{l}CH^3\\ C^2H^5\end{array}>C<\begin{array}{l}CO.OH\\ CO.OH\end{array}$, schmilzt bei 118° C.

VIII. Propylmalonsäure: $C^3H^7.CH(CO.OH)^2$, schmilzt bei 96° C.

IX. Isopropylmalonsäure: $C^3H^7.CH(CO.OH)^2$, schmilzt bei 87° C.

Zu den zahlreichen Säuren der Formel $C^5H^{10}(CO.OH)^2$ gehören:

α-Pimelinsäure: $CH^2<\begin{array}{l}CH^2—CH^2—CO.OH\\ CH^2—CH^2—CO.OH\end{array}$, welche durch Oxydation des Suberons: $C^7H^{12}O$ (siehe unten) mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, sowie durch Erhitzen der Chelidonsäure mit HJ und amorphem Phosphor auf 200° gebildet wird. Rhombische Prismen, die bei 103° C. schmelzen. Durch trockene Destillation des Calciumsalzes entsteht das bei 152 bis 155° siedende Pimelinketon: $C^5H^{10}.CO$; durch Oxydation mit Salpetersäure geht letzteres in Adipinsäure über.

β-Pimelinsäure: $\begin{array}{l}C^3H^7.CH—CO.OH\\ \quad\quad\ \ |\\ \quad\quad\ CH^2—CO.OH\end{array}$, Isopropylbernsteinsäure, wird durch Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali dargestellt. Farblose, trikline, leicht lösliche, bei 114° schmelzende Krystalle.

Korksäure: $C^6H^{12}\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ CO.OH\end{array}\right.$ (Suberinsäure), entsteht bei anhaltendem Kochen von Korksubstanz, Fettsäuren und Fetten mit concentrirter Salpetersäure. Zur Darstellung lässt man zu drei Theilen siedender Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht, die sich in einer geräumigen Retorte befindet, sehr langsam einen Theil Ricinusöl zufliessen. Nach beendeter Einwirkung wird die gebildete Oenanthsäure mit Wasserdämpfen abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harz abgegossen und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es scheidet sich ein Gemisch von Korksäure und Azelaïnsäure aus, die nach dem Trocknen durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen Aether, worin die Azelaïnsäure leicht, die Korksäure schwer löslich ist, und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu trennen sind. Farblose Nadeln oder Tafeln, die wenig in kaltem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol löslich sind, bei 140° schmelzen und beim Erhitzen mit überschüssigem Baryt-

hydrat normales Hexan: C^6H^{14}, liefern. Bei der trockenen Destillation des korksauren Calciums entsteht Suberon: $C^6H^{12}.CO$, eine farblose, ketonartige, nach Pfefferminz riechende, bei 180° C. siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure in α-Pimelinsäure übergeht.

Isomere, bei 97° C., bezüglich bei 190 bis 192° C. schmelzende Korksäuren entstehen bei der Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf Bromisobuttersäure; weitere Isomere werden gebildet bei der entsprechenden Behandlung der Bromnormalbuttersäure.

Azelaïnsäure: $C^7H^{14}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Lepargylsäure), entsteht bei der Oxydation des Ricinusöles (siehe Korksäure), sowie des Schellacks (durch $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung). Glänzende Blätter oder Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, bei 106° C. schmelzen und mit überschüssigem Aetzbaryt erhitzt normales Heptan, C^7H^{16}, liefern.

Sebacinsäure: $C^8H^{16}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Ipomsäure), wird gebildet beim Kochen von Jalappenharz, Wallrath und Stearinsäure mit Salpetersäure. Am leichtesten wird sie durch trockene Destillation der Oelsäure, sowie durch Erhitzen von Ricinusöl mit Aetznatron erhalten. Man lässt Ricinusöl mit überschüssiger, concentrirter Natronlauge einige Stunden bei 40° C. stehen, zerschlägt den festen Kuchen, trocknet denselben rasch und erhitzt ihn in einem eisernen Gefässe, so lange das Gemisch noch nach Octylalkohol riecht. Hierauf schüttet man die Masse, sobald sie anfängt sich zu bräunen, in Wasser, fällt die Lösung mit Salzsäure und krystallisirt die abgeschiedene Säure aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol um. Glänzende, bei 133° C. schmelzende Blätter, die bei 100° sich in 50 Thln. Wasser lösen. Zerfällt beim Glühen mit Aetzbaryt in CO^2 und Octan: C^8H^{18}.

Brassylsäure: $C^9H^{18}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, bildet farblose, bei 108,5° C. schmelzende Schuppen. Sie entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Behenolsäure.

Georetinsäure: $C^{10}H^{20}(CO.OH)^2$, soll in der erdigen Braunkohle von Gerstewitz bei Weissenfels vorkommen. Farblose Nadeln.

Thapsiasäure: $C^{14}H^{28}(CO.OH)^2$, ist in der Wurzel von *Thapsia garganica* enthalten. Das durch Aether aus dieser Wurzel extrahirte Harz wird in kalter, concentrirter wässeriger Kalilauge gelöst, das nach 24 Stunden ausgeschiedene thapsiasaure Kalium mit Wasser gewaschen, mit Salzsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, bei 123 bis 124° C. schmelzende Schuppen.

Roccellsäure: $C^{15}H^{30}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, kommt in *Roccella tinctoria* vor und kann daraus durch Ammoniak extrahirt werden. Farblose, in Wasser unlösliche, bei 132° C. schmelzende Prismen.

Synthetisch aus Malonsäureäther (s. S. 435) sind von kohlenstoffreicheren zweibasischen Säuren dargestellt:

Dioctylmalonsäure: $(C^8H^{17})^2C(CO.OH)^2$, Schmelzpunkt 75° C.; Cetylmalonsäure: $C^{16}H^{33}.CH(CO.OH)^2$ Schmelzpunkt 122° C.; Dicetylmalonsäure: $(C^{16}H^{33})^2C(CO.OH)^2$, Schmelzpunkt 87° C.

Eine Säure $C^{23}H^{46}(CO.OH)^2$ entsteht beim Erhitzen des in dem Carnaubawachse enthaltenen Glycols, $C^{25}H^{52}O^2$, mit Natronkalk auf 250° C.; krystallinische Flocken. Schmelzpunkt 102,5° C.

3. Dreibasische Säuren: $C^nH^{2n-1}(CO.OH)^3$.

Von der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-1}(CO.OH)^3$ ist bis jetzt nur eine, in der Natur vorkommende Säure bekannt, die Tricarballylsäure oder Glyceryltricarbonsäure: $C^3H^5(CO.OH)^3$. Dieselbe ist aufzufassen als Propan: C^3H^8, in welchem drei Atome Wasserstoff durch Carboxyl: CO.OH, ersetzt sind.

Synthetisch sind dreibasische Säuren aus dem Natriummalonsäureäther durch Einwirkung von halogensubstituirten Fettsäuren in grösserer Zahl dargestellt, z. B. die nur als Aether bekannte Methenyltricarbonsäure: $CH(CO.OH)^3$, durch Einwirkung von Chlorameisensäureäther: $Cl.CO.OC^2H^5$, auf Natriummalonsäureäther: $CHNa(CO.O.C^2H^5)^2$, entstehend; die Aethenyltricarbonsäure: $\begin{matrix}CH^2-CO.OH\\ |\\ CH(CO.OH)^2\end{matrix}$, als Aethyläther, aus Chloressigsäure- und Natriummalonsäureäther entstehend:

$$\underset{\text{Chloressigsäureäther}}{CH^2Cl-CO.OC^2H^5} + \underset{\text{Natrium-Malonsäureäther}}{CHNa(CO.OC^2H^5)^2}$$

$$= NaCl + CH\!\begin{matrix}\diagup(CO.OC^2H^5)^2\\ \diagdown CH^2-CO.OC^2H^5\end{matrix},$$

bildet kleine, leicht lösliche Prismen; Schmelzpunkt 159°, dabei in CO^2 und Bernsteinsäure zerfallend. Propenyltricarbonsäure: $\begin{matrix}CH^3.CH-CO.OH\\ |\\ CH(CO.OH)^2\end{matrix}$, aus α-Brompropionsäureäther in analoger Weise dargestellt, schmilzt bei 146° C., dabei in CO^2 und Brenzweinsäure zerfallend.

Die Tricarballylsäure: $C^6H^8O^6$ oder $C^3H^5(CO.OH)^3$, findet sich fertig gebildet im Safte der unreifen Zuckerrübe, sowie in den Niederschlägen, welche sich beim Eindampfen der Zuckerlösungen in den Rübenzuckerfabriken bilden. Künstlich wird dieselbe erhalten durch Ueberführung von Glyceryltribromid oder Tribromhydrin: $C^3H^5Br^3$ (vergl. S. 252), mittelst Cyankalium in Glyceryltricyanid oder Tricyanhydrin: $C^3H^5(CN)^3$, und Zersetzen des letzteren durch Kochen mit Kalilauge. Die Tricarballylsäure wird ferner gebildet durch Reduction der Citronensäure: $C^6H^8O^7$, mittelst Jodwasserstoff, durch Behandlung der Aconitsäure: $C^6H^6O^6$, mit nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) und durch Verseifung des Propantetracarbonsäureäthers (siehe unten) mit alkoholischer Kalilauge:

$$C^3H^4(CO.OC^2H^5)^4 + 5KOH = C^3H^5(CO.OK)^3 + K^2CO^3 + 4C^2H^5.OH.$$

Die Tricarballylsäure bildet farblose, rhombische Prismen, welche bei 157 bis 158° C. schmelzen und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

4. Vier- und mehrbasische Säuren.

Vier- und mehrbasische Säuren sind bisher in der Natur nicht aufgefunden worden, können aber durch Malonsäureäther- und Acetessigäthersynthesen (siehe dort) künstlich dargestellt werden. Sie sind meist im freien Zustande sehr unbeständig oder gar nicht existenzfähig. Ihre Aether entstehen durch Einwirkung der Aether halogensubstituirter zweibasischer Säuren auf Natriummalonsäureäther oder der Aether halogensubstituirter ein- oder zweibasischer Säuren auf Natriumäthenyltricarbonsäureäther (siehe oben), z. B.:

$$CHNa(CO.OC^2H^5)^2 + \begin{array}{l} CHCl(CO.OC^2H^5) \\ | \\ CH^2(CO.O.C^2H^5) \end{array} = NaCl + \begin{array}{l} CH(CO.OC^2H^5)^2 \\ | \\ CH(CO.OC^2H^5) \\ | \\ CH^2(CO.OC^2H^5) \end{array}$$

Natrium-Malonsäureäther — Chlorbernsteinsäureäther — Propantetracarbonsäureäther

$$CNa\begin{array}{l} <(CO.OC^2H^5)^2 \\ <CH^2-CO.OC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{l} CH^2-CO.OC^2H^5 \\ | \\ CHCl-CO.OC^2H^5 \end{array}$$

Natrium-Aethenyltricarbonsäureäther — Chlorbernsteinsäureäther

$$= NaCl + \begin{array}{l} C\begin{array}{l} <(CO.OC^2H^5)^2 \\ <CH^2-CO.OC^2H^5 \end{array} \\ | \\ CH-CO.OC^2H^5 \\ | \\ CH^2-CO.OC^2H^5 \end{array}$$

Butanpentacarbonsäureäther.

5. Alkoholsäuren.
(Oxysäuren.)

Mit dem Namen Alkoholsäuren bezeichnet man eine Gruppe organischer Verbindungen, welche in Folge des gleichzeitigen Vorhandenseins von Carboxylgruppen: CO.OH, und von Hydroxylgruppen: OH, sowohl den Charakter von Säuren, als auch zum Theil den von Alkoholen tragen. Es lassen sich die Alkoholsäuren daher auffassen sowohl als Kohlenwasserstoffe, in denen gleichzeitig Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, und durch Hydroxyl: OH, ersetzt sind, als auch als organische Säuren, in welchen in dem Kohlenwasserstoffreste ein Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Hydroxyl: OH, stattgefunden hat, z. B.:

$$C^2H^6 \qquad C^2H^4\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases} \qquad C^2H^3\begin{cases} CO.OH \\ OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Aethan — Milchsäure — Aepfelsäure

$CH^3-CO.OH$ Essigsäure — $CH^2(OH)-CO.OH$ Glycolsäure oder Oxyessigsäure

$$C^2H^4\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} \qquad C^2H^3(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} \qquad C^2H^2(OH)^2\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Bernsteinsäure — Aepfelsäure oder Oxybernsteinsäure — Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure.

Entsprechend letzterer Ableitung bezeichnet man die Alkoholsäuren auch als Hydroxysäuren oder Oxysäuren, da die empirischen Formeln derselben sich von denen der entsprechenden Säuren nur durch einen Mehrgehalt an Sauerstoffatomen unterscheiden, z. B.:

$C^4H^6O^4$ Bernsteinsäure,
$C^4H^6O^5$ Aepfelsäure oder Oxybernsteinsäure,
$C^4H^6O^6$ Weinsäure oder Dioxybernsteinsäure.

Die **Basicität** der Alkoholsäuren bemisst sich, wie die der organischen Säuren überhaupt, nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen. Da die Alkoholsäuren jedoch ausser Carboxylgruppen auch noch gleichzeitig Hydroxylgruppen enthalten, so unterscheidet man dieselben, entsprechend den Alkoholen (siehe S. 167), auch noch nach ihrer **Atomigkeit**. Letztere bemisst sich, ebenso wie die der Alkohole, nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxyle: OH, wobei jedoch sowohl die innerhalb der Carboxylgruppen: CO.OH, vorhandenen Hydroxyle — **Säurehydroxylgruppen** —, als auch die, welche als wirkliche Hydroxylgruppen — **Alkoholhydroxylgruppen** — in den Alkoholsäuren fungiren, in Betracht kommen. So ist z. B. die Milchsäure als eine einbasische und zweiatomige Säure zu bezeichnen, da sie eine Carboxylgruppe: CO.OH, und zwei Hydroxylgruppen: OH, enthält, nämlich je ein Alkohol- und ein Säurehydroxyl; die Aepfelsäure als eine zweibasische und dreiatomige Säure, denn sie enthält zwei Carboxyl-: CO.OH, und drei Hydroxylgruppen: OH, nämlich ein Alkoholhydroxyl und zwei Säurehydroxyle; die Weinsäure als eine zweibasische und vieratomige Säure, da sie zwei Carboxyl- und vier Hydroxylgruppen enthält, nämlich zwei Alkoholhydroxyle und zwei Säurehydroxyle:

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.\mathit{OH}\end{cases}\qquad C^2H^3\begin{cases}CO.\mathit{OH}\\OH\\CO.\mathit{OH}\end{cases}\qquad C^2H^2\begin{cases}CO.\mathit{OH}\\OH\\OH\\CO.\mathit{OH}\end{cases}$$

Milchsäure einbasisch, zweiatomig — Aepfelsäure zweibasisch, dreiatomig — Weinsäure zweibasisch, vieratomig.

Bei der Neutralisation der Alkoholsäuren mit Basen können auf dem Wege der Salzbildung gewöhnlich nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen: CO.OH, durch Metall ersetzt werden, nicht dagegen die Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen: OH, z. B.:

$$C^2H^2\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\CO.OH\end{cases} + 2KOH = C^2H^2\begin{cases}CO.OK\\OH\\OH\\CO.OK\end{cases} + 2H^2O$$

Weinsäure — Weinsaures Kalium.

Die Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen können in den Alkoholsäuren, entsprechend den Alkoholen, dagegen leicht durch Alkohol- oder durch Säureradicale ersetzt werden, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + C^2H^3OCl = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\CO.OH\end{cases} + HCl$$

Milchsäure — Acetylchlorid — Acetylmilchsäure — Chlorwasserstoff.

Ein Ersatz der Wasserstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen durch Metall findet meist nur statt bei der Einwirkung von Kalium- oder Natriummetall auf die Salze oder Aether der Alkoholsäuren, und auch hier nur schwierig und unvollständig.

α. Einbasische und zweiatomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^3 \text{ oder } C^nH^{2n}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}.$$

(Glycolsäure- oder Milchsäurereihe, Oxyfettsäuren.)

Die Alkoholsäuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n}O^3$, welche man nach ihren Anfangsgliedern auch als die Glycolsäure- oder Milchsäurereihe bezeichnet, leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab durch gleichzeitigen Ersatz je eines Wasserstoffatomes durch Hydroxyl und durch Carboxyl. Da sich die empirischen Formeln dieser Säurereihe von denen der Fettsäuren nur durch einen Mehrgehalt eines Atomes Sauerstoff unterscheiden, bedingt durch den Ersatz eines Wasserstoffatomes des Kohlenwasserstoffrestes durch Hydroxyl: OH, so bezeichnet man dieselben auch als Oxyfettsäuren oder Hydroxyfettsäuren.

Je nach der Stellung, bezüglich der Bindungsweise, in welcher die Alkoholhydroxylgruppe in den Säuren der Milchsäurereihe enthalten ist, unterscheidet man, ähnlich wie bei den einatomigen Alkoholen (siehe S. 168 u. f.), zwischen primären, secundären und tertiären Alkoholsäuren, z. B.:

$$\begin{array}{ccc} CH^2.OH & CH^3 & CH^3\ CH^3 \\ | & | & \diagdown\diagup \\ CH^2 & CH.OH & C.OH \\ | & | & | \\ CO.OH & CO.OH & CO.OH \\ \text{primäre} & \text{secundäre} & \text{tertiäre} \end{array}$$

Alkoholsäure.

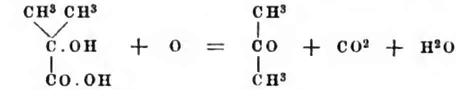
Diese primären, secundären und tertiären Alkoholsäuren charakterisiren sich, ähnlich wie die primären, secundären und tertiären einatomigen Alkohole (siehe S. 169 u. f.) durch das Verhalten bei der Oxydation. Hierbei liefern die primären, die Gruppe $CH^2.OH$ enthaltenden Alkoholsäuren zweibasische Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalte, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \\ \text{Glycolsäure} \end{array} + 2O = \begin{array}{c} CO.OH \\ | \\ CO.OH \\ \text{Oxalsäure} \end{array} + H_2O$$

die secundären, die Gruppe CH.OH enthaltenden Alkoholsäuren Kohlensäureanhydrid und eine einbasische Fettsäure, bezüglich intermediär deren Aldehyd, z. B.:

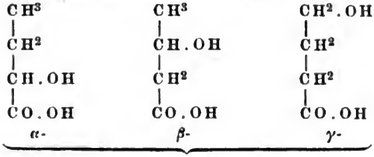
$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \\ \text{Milchsäure} \end{array} + 2O = \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO.OH \\ \text{Essigsäure} \end{array} + CO^2 + H^2O$$

die tertiären, die Gruppe C.OH enthaltenden Alkoholsäuren: Kohlensäureanhydrid und ein Keton, z. B.:



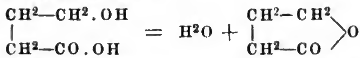
Oxyisobuttersäure Aceton.

Die Zahl der Isomeren ist bei den kohlenstoffreicheren Gliedern der Glycolsäurereihe, bedingt durch die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe und Carboxylgruppe zu einander, eine sehr beträchtliche. Je nach der Entfernung dieser Gruppen von einander bezeichnet man die verschiedenen Isomeren als *α*-, *β*-, *γ*- etc., z. B.:



Oxybuttersäure.

Die *γ*- und *δ*-**Oxysäuren** existiren nicht im freien Zustande, sondern nur in ihren Salzen und Aethern, da sie bei der Abscheidung hieraus sofort unter Wasserabspaltung in **innere Anhydride** oder *γ*-, bez. *δ*-**Lactone** übergehen, z. B.:



γ-Oxybuttersäure *γ*-Butyrolacton.

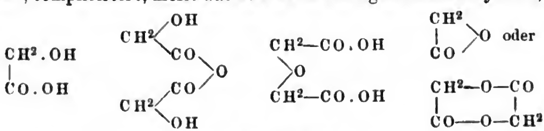
Die *γ*-Lactone zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, indem sie erst beim Kochen mit Wasser theilweise in die entsprechenden Oxysäuren übergehen. Bei den *δ*-Lactonen findet die Wasseraufnahme schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur statt. Durch Kochen mit Kaliumcarbonat oder mit Aetzalkalien gehen diese Lactone in Salze der *γ*- und *δ*-Oxysäuren über. Die Lactone sind neutral reagirende, häufig flüssige, unzersetzt destillirbare Körper, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Aus der kalten wässerigen Lösung werden sie durch Alkalicarbonate ölartig abgeschieden.

Die *β*-**Oxysäuren** gehen beim Erhitzen, unter Wasserabspaltung, in Säuren der Acrylsäurereihe über, z. B.:

$$CH^3{-}CH.OH{-}CH^2{-}CO.OH = H^2O + CH^3{-}CH{=}CH{-}CO.OH$$

β-Oxybuttersäure Crotonsäure.

Die *α*-**Oxysäuren** liefern beim Erhitzen, unter Abspaltung von Wasser, complicirtere, meist aus zwei Molecülen gebildete Anhydride, z. B.:



Glycolsäure Glycolsäureanhydrid Diglycolsäure Glycolid.

Vorkommen und Bildung der Säuren der Glycolsäurereihe.

Die Säuren der Glycolsäurereihe finden sich in der Natur nur spärlich im fertig gebildeten Zustande vor. Von den Darstellungsmethoden derselben auf künstlichem Wege sind die nachstehenden von grösserem Interesse:

1. Durch Oxydation der Glycole, welche die primäre Alkoholgruppe $CH^2 . OH$ wenigstens einmal enthalten, mittelst verdünnter Salpetersäure oder durch den Sauerstoff der Luft, bei Gegenwart von Platinschwamm, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H^2O$$

Aethylenglycol Glycolsäure.

2. Durch Einführung von Hydroxyl in das Molecül der Fettsäuren. Zur Ausführung dieser *sehr häufig angewendeten* Methode führt man die Fettsäuren durch Einwirkung von Chlor oder von Brom zunächst in Monochlor-, bezüglich Monobromsubstitutionsproducte über und kocht letztere alsdann mit Wasser, oder besser mit feuchtem Silberoxyd oder mit Kalilauge, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + HCl$$

Monochloressigsäure Glycolsäure.

Die α-Halogensubstitutionsproducte bilden hierbei α-Oxysäuren; die β-Halogensubstitutionsproducte liefern neben β-Oxysäuren, durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, zugleich auch Glieder der Acrylsäurereihe; die γ- und δ-Halogensubstitutionsproducte gehen in γ-, bezüglich δ-Lactone über (vergl. oben).

Fettsäuren, die ein tertiär gebundenes Wasserstoffatom: $\begin{matrix}-C\\-C\\-C\end{matrix}\!\!>CH$, enthalten, werden durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure direct in Oxysäuren verwandelt (hydroxylirt), z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CH{-}CO.OH + O = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C(OH){-}CO.OH$$

Isobuttersäure Oxyisobuttersäure.

3. Durch Einwirkung starker Cyanwasserstoffsäure auf Aldehyde und Ketone, und Erhitzen der hierbei zunächst entstehenden Additionsproducte mit starker Salzsäure oder mit Kalilauge, z. B.:

a) $$CH^3{-}COH + CNH = CH^3{-}CH\!\!<\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

Acetaldehyd Cyanwasserstoff Cyanwasserstoff-Aldehyd

b) $$CH^3{-}CH\!\!<\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} + 2H^2O + HCl = CH^3{-}CH\!\!<\!\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix} + NH^4Cl$$

Cyanwasserstoff-Aldehyd Milchsäure

a) $$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>CO + CNH = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C(OH){-}CN$$

Aceton Cyanwasserstoff Aceton-Cyanwasserstoff

b) $$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C(OH){-}CN + 2H^2O + HCl = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C(OH){-}CO.OH + NH^4Cl$$

Aceton-Cyanwasserstoff Oxyisobuttersäure.

4. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidofettsäuren, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^2.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + HNO^2 = \begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O + 2N$$

Amidoessigsäure — Glycolsäure.

Als Amidosäuren bezeichnet man organische Säuren, in denen ein Atom Wasserstoff des Kohlenwasserstoffrestes durch die Amidogruppe oder Amingruppe: NH^2, ersetzt ist. Die Amidosäuren lassen sich auch auffassen als Oxysäuren, deren Alkoholhydroxyl durch NH^2 vertreten ist, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad \begin{array}{l} CH^2.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad C^2H^3(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} \quad C^2H^3(NH^2)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Glycolsäure — Amidoessigsäure — Aepfelsäure — Asparaginsäure.

Zu den Amidosäuren zählt die bereits früher beschriebene Amidoessigsäure, Amidopropionsäure, Amidovaleriansäure, Amidocapronsäure, Amidobernsteinsäure etc.

5. Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure) auf die Ketonsäuren oder deren Aether, z. B.:

$$CH^3—CO—CO.OH + 2H = CH^3—CH.OH—CO.OH$$

Brenztraubensäure — Milchsäure.

Als Ketonsäuren bezeichnet man eine Gruppe von organischen Säuren, welche ausser der Carboxylgruppe: $CO.OH$, noch die die Ketone kennzeichnende Carbonylgruppe: CO, enthalten. Je nach der Stellung der CO-Gruppe zur CO.OH-Gruppe unterscheidet man zwischen α-, β-, γ-Ketonsäuren (vergl. S. 465).

6. Durch Erhitzen der alkylirten Oxymalonsäuren oder Tartronsäuren:

$$CH^3—C(OH)<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix} = CO^2 + CH^3—CH(OH)—CO.OH$$

Methyltartronsäure — Milchsäure.

Diese alkylirten Tartronsäuren werden erhalten, indem man in die Malonsäure zunächst eine Alkylgruppe (R') einführt (siehe S. 435), dann das zweite H Atom der CH^2-Gruppe durch Chlor ersetzt und schliesslich letzteres Product mit Barytwasser kocht:

$$CH^2<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad CHR'<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$$

$$CClR'<\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix} \qquad C(OH)R'<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$$

7. Durch Einwirkung der Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale auf Oxalsäureäthyläther, bei Gegenwart von metallischem Zink, und Zersetzung des hierbei entstehenden Productes durch Wasser oder Kalilauge.

Von den vorstehenden Darstellungsmethoden der Oxyfettsäuren finden besonders die unter 2. und 3. angegebenen in der Praxis Verwendung.

Eigenschaften. Die Glieder der Glycolsäurereihe sind, mit Ausnahme der bis jetzt noch nicht im entwässerten Zustande dargestellten Milchsäuren, feste, krystallisirbare, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, farblose Körper, welche meist ohne Zersetzung schmelzen, sich aber nicht ohne Zersetzung destilliren lassen. Erhitzt man die Säuren der Glycolsäurereihe, so entstehen, unter Austritt von Wasser, Verbin-

dungen verschiedener Art, je nachdem die Säure eine α-, β-, γ- oder δ-Oxysäure ist (vergl. S. 465).

Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure werden die Glieder der Glycolsäurereihe in Monobromsubstitutionsproducte der Fettsäuren, durch Jodwasserstoffsäure dagegen in Fettsäuren selbst zurück verwandelt, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + HBr = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO.OH \end{array} + H^2O$$

Milchsäure — α-Brompropionsäure

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2HJ = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + 2J + H^2O$$

Glycolsäure — Essigsäure.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säuren der Glycolsäurereihe werden die beiden in denselben vorhandenen Hydroxyle durch Chlor ersetzt, z. B.:

$$C^2H^4<\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix} + 2PCl^5 = C^2H^4<\begin{matrix} Cl \\ CO.Cl \end{matrix} + 2POCl^3 + 2HCl$$

Milchsäure — Lactylchlorid.

Von den Säuren der Glycolsäurereihe sind isolirt:

Glycolsäure	$C^2H^4O^3$	oder	$CH^2\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Milchsäuren	$C^3H^6O^3$	„	$C^2H^4\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxybuttersäuren . . .	$C^4H^8O^3$	„	$C^3H^6\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxyvaleriansäuren . .	$C^5H^{10}O^3$	„	$C^4H^8\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxycapronsäuren . .	$C^6H^{12}O^3$	„	$C^5H^{10}\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$

etc.

Als das kohlenstoffärmste Glied der Glycolsäurereihe kann die im freien Zustande nicht bekannte Kohlensäure: $\begin{array}{l} OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$ (Oxyameisensäure), angesehen werden.

Glycolsäure: $C^2H^4O^3$ oder $CH^2\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ (Oxyessigsäure), findet sich fertig gebildet in den Wollwaschwässern, in den unreifen Weintrauben und in den Blättern des wilden Weines (*Ampelopsis hederacea*). Künstlich wird dieselbe erhalten, ausser nach den im Vorstehenden erörterten Bildungsweisen aus Aethylenglycol, Monochloressigsäure, Amidoessigsäure und Oxalsäure (s. S. 440), durch langsame Oxydation des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure, bei gewöhnlicher Temperatur; durch Oxydation von Glycerin, von Traubenzucker und Fruchtzucker in alkalischer Lösung mit Silberoxyd; durch Oxydation des Inulins mit Salpetersäure etc.

Am einfachsten erhält man die Glycolsäure durch etwa achttägiges Kochen von Monochloressigsäure mit Wasser (1 : 20) am Rückflusskühler, und Eindampfen des erzielten Productes zum Syrup.

Die Glycolsäure wird meist als dicker Syrup erhalten, welcher über Schwefelsäure allmälig zu farblosen, zerfliesslichen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 80° C. schmelzenden Krystallen erstarrt. Bei längerem Erhitzen auf 100° verflüchtigt sie sich allmälig. Bei stärkerem Erhitzen werden anhydridartige Verbindungen (s. S. 465), neben wenig Paraformaldehyd gebildet. Oxydirende Agentien verwandeln die Glycolsäure in Oxalsäure. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bilden daraus Monochlor-, bezüglich Monobromessigsäure; Jodwasserstoff erzeugt Essigsäure.

Milchsäuren: $C^3H^6O^3$ oder $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$.

(Oxypropionsäuren.)

Von den Milchsäuren (Oxypropionsäuren) sind zwei Structurisomere bekannt, welche der α- und β-Halogenpropionsäure entsprechen, und daraus auch leicht durch Einwirkung von Kalilauge oder von feuchtem Silberoxyd erhalten werden können:

CH^3	CH^3	CH^2J	$CH^2.OH$
|	|	|	|
$CHBr$	$CH.OH$	CH^2	CH^2
|	|	|	|
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
α-Brompropionsäure	α-Oxypropionsäure	β-Jodpropionsäure	β-Oxypropionsäure.

Da die α-Oxypropionsäure die Gruppe $CH^3—CH<$, das sogenannte Aethyliden (s. S. 158), enthält, so bezeichnet man dieselbe gewöhnlich als Aethylidenmilchsäure, die β-Oxypropionsäure, welche die Gruppe $\overset{}{C}H^2—\overset{}{C}H^2$ (mit je einer freien Bindung), das Aethylen, enthält, dagegen als Aethylenmilchsäure.

Ausser diesen beiden structurisomeren Milchsäuren, der Aethylidenmilchsäure und der Aethylenmilchsäure, sind noch zwei weitere Milchsäuren bekannt, die jedoch mit der Aethylidenmilchsäure nur physikalisch isomer sind: Rechts-, Para- oder Fleischmilchsäure und Linksmilchsäure, welche die gleiche Constitution wie die gewöhnliche Aethylidenmilchsäure besitzen, sich von letzterer, welche optisch inactiv ist, aber dadurch unterscheiden, dass sie den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, bezüglich nach links ablenken (vergl. S. 53).

I. Aethylidenmilchsäuren: $CH^3—CH<{OH \atop CO.OH}$.

Moleculargewicht: 90.
(In 100 Theilen, C: 40,0; H: 6,67; O: 53,33.)

1. Optisch inactive Aethylidenmilchsäure.

Syn.: *Acidum lacticum*, gewöhnliche Milchsäure, Gährungsmilchsäure, α-Oxypropionsäure.

Geschichtliches. Die Milchsäure ist im Jahre 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt worden, deren Sauerwerden früher auf eine Bildung von Essigsäure zurückgeführt wurde. Ihre Zusammensetzung stellten Mitscherlich und Liebig im Jahre 1832 fest, ihre Constitution, sowie die ihrer Isomeren, ist erst in der neueren Zeit, besonders durch die Arbeiten von Strecker, Wislicenus und Erlenmeyer bekannt geworden.

Vorkommen. Die Aethylidenmilchsäure, gewöhnlich schlechtweg Milchsäure genannt, findet sich, wie es scheint, nicht fertig gebildet im Pflanzen- und Thierorganismus vor, sondern tritt nur auf als ein Zersetzungsproduct des Zuckers, Inosits, Gummis, Stärkemehls und anderer organischer Stoffe, welches erst unter dem Einflusse der Gährung und Fäulniss gebildet wird. Auf letztere Zersetzungsprocesse ist das Vorkommen von Milchsäure zurückzuführen in dem Magensafte, in der sauren Milch, im Sauerkraute, in den sauren Gurken, in der Lohbrühe, in dem Sauerwasser der Stärkefabriken, in verdorbenen Weinen, in eingemachten Früchten, in Pflanzenextracten, im Opium etc.

Bildung. Auf künstlichem Wege wird die Milchsäure erzeugt durch Oxydation des α-Propylenglycols: $CH^3—CH(OH)—CH^2.OH$, mit Salpetersäure; durch Kochen von α-Chlor- oder α-Brompropionsäure mit Kalilauge (siehe oben); durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Acetaldehyd (siehe S. 466); durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Amidopropionsäure, α-Alanin (vergl. S. 467), durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Brenztraubensäure (siehe S. 467); durch Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Rohrzucker bei 150° C.; durch Erhitzen von Traubenzucker oder Invertzucker mit Natronlauge vom specif. Gewichte 1,34 auf etwa 96° C.; durch Abspaltung von CO^2 aus der Isoäpfelsäure durch Erhitzen etc.

Darstellung. Die praktische Darstellung der Milchsäure geschieht fast ausschliesslich durch die Milchsäuregährung (siehe S. 236) des Zuckers. Zu diesem Zwecke löst man 3 kg Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 17 Litern heissen Wassers auf, lässt diese Lösung zur vollständigen Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker einige Tage stehen, setzt alsdann 100 g alten Käse oder faules Fleisch und 1200 g käufliches Zinkoxyd zu, welche in vier Liter saurer Milch fein vertheilt sind, und lässt die Masse unter zeitweiligem Umrühren acht bis zehn Tage bei einer Temperatur von 30 bis 35° C. stehen (ver-

gleiche S. 391). Die Gährung ist beendet, sobald die anfangs dünnflüssige Masse sich in einen steifen Brei von milchsaurem Zink, dem etwas Mannit beigemengt ist, verwandelt hat. Die Masse wird alsdann durch Aufkochen in Lösung gebracht, filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das abgeschiedene milchsaure Zink wird hierauf durch Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich die heisse Lösung desselben mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelzink abfiltrirte Lösung verdampft man alsdann im Wasserbade bis zum dünnen Syrup, lässt erkalten und trennt die Milchsäure von noch beigemengtem Zinksalze und Mannit durch Extrahiren mit Aether. Die so erzielte ätherische Milchsäurelösung wird hierauf durch Destillation von Aether befreit und der Rückstand schliesslich noch einige Zeit in offener Schale im Wasserbade erwärmt, bis die erkaltete Säure das specif. Gewicht 1,24 besitzt — das specifische Gewicht der im Handel befindlichen Milchsäure beträgt gewöhnlich nur 1,21, entsprechend einem Gehalte von 75 Proc. $C^3H^6O^3$ —.

Bei der Milchsäuregährung dient als Hauptgährungserreger jedenfalls der *Bacillus acidi lactici*. Die Milchsäuregährung ist jedoch nicht an diese eine Bacterienart gebunden, sondern zahlreiche andere Bacillen besitzen die gleiche Eigenschaft, wenn auch in weniger ausgiebiger Weise. Da bei der Milchsäuregährung, selbst mit rein gezüchtetem *Bacillus acidi lactici*, stets eine Entwickelung von CO^2 auftritt, so dürfte die Spaltung des Zuckers kaum glatt im Sinne der Gleichung:

$$C^6H^{12}O^6 = 2C^3H^6O^3$$

verlaufen. Die sonstigen Nebenproducte der Milchsäuregährung dürften auf die gleichzeitige fermentartige Thätigkeit anderer Bacillen zurückzuführen sein.

Nach Kiliani kann die Milchsäure mit Erfolg auch in folgender Weise dargestellt werden: 500 g Rohrzucker, 250 g Wasser, 10 ccm Schwefelsäure (3 Thle. H^2SO^4, 4 Thle. H^2O) werden drei Stunden lang auf 50° C. erhitzt, die Mischung dann erkalten gelassen und derselben hierauf unter Abkühlung 400 ccm Natronlauge (1 : 1) in Portionen von 50 ccm zugesetzt. Die Flüssigkeit wird alsdann auf 60 bis 70° C. so lange erwärmt, bis sie Fehling'sche Kupferlösung nicht mehr reducirt, hierauf abgekühlt und schliesslich mit der zur Neutralisation des angewendeten Aetznatrons erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure (3 Thle. H^2SO^4, 4 Thle. H^2O) versetzt. Durch Abkühlen, Schütteln und Einwerfen einiger Glaubersalzkrystalle beschleunigt man die Abscheidung des Natriumsulfats, um dann nach 12- bis 24stündigem Stehen den Rest durch Alkohol von 93 Proc. zu fällen. Das Filtrat wird hierauf in zwei Hälften getheilt, die eine in der Wärme mit Zinkcarbonat neutralisirt, heiss filtrirt und dann die zweite Hälfte sogleich zugefügt. Nach 36stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Zinklactat gesammelt und dann, wie oben erörtert ist, weiter auf Milchsäure verarbeitet.

Eigenschaften. Die Aethylidenmilchsäure ist bis jetzt noch nicht im völlig entwässerten Zustande dargestellt worden, da schon bei starker Concentration ihrer wässerigen Lösung ein Theil derselben, unter Abgabe von Wasser, eine Zersetzung erleidet (s. unten). In möglichst concentrirtem Zustande bildet die Milchsäure eine farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende und reagirende, hygroskopische, syrupartige, optisch inactive Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,2485 bei 15° C. Durch starke Abkühlung kann die Milchsäure nicht zum Erstarren gebracht werden.

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Milchsäure in allen Verhältnissen löslich, dagegen löst sie sich nicht in Petroleumbenzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Gährungsmilchsäure ist als eine Vereinigung gleicher Molecüle Rechts- und Links-Milchsäure zu betrachten, da dieselbe sowohl in diese Componenten zerlegt, als auch aus denselben regenerirt werden kann.

Führt man die inactive Milchsäure durch Sättigung mit Strychnin in Strychninlactat über und lässt die wässerige Lösung dieses Salzes langsam verdunsten, so zerfällt dasselbe in gleiche Molecüle Rechts- und Links-Strychninlactat, von denen das Links-Strychninlactat, seiner geringeren Löslichkeit wegen, zuerst zur Ausscheidung gelangt. Auch durch Ueberführung der inactiven Milchsäure in milchsaures Zink-Ammonium: $[(C^3H^5O^3)^2Zn + C^3H^5(NH^4)O^3 + 3\,H^2O]$, lässt sich dieselbe in ihre Componenten zerlegen. Bringt man in die genügend concentrirte Lösung dieses Salzes je ein Splitterchen der entsprechenden Verbindung der mit Hülfe der Strychninsalze dargestellten Rechts- und Links-Milchsäure, so findet eine Spaltung des inactiven Lactats statt, in Folge deren Rechts- und Links-Zinkammoniumlactat: $[(C^3H^5O^3)^2Zn + C^3H^5(NH^4)O^3 + 2\,H^2O]$, auskrystallisirt. Wird die Lösung des inactiven Zink-Ammoniumlactats mit einer geringen Menge Rechts- oder Links-Zink-Ammoniumlactat versetzt, so krystallisirt zunächst nur das dem Zusatz entsprechende, optisch active Lactat aus, während die Mutterlauge das entgegengesetzt drehende Lactat liefert. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gehen die optisch activen Zink-Ammoniumlactate in die entsprechenden, optisch activen Zinklactate über, aus deren Lösung dann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff Rechts-, bezüglich Links-Milchsäure erhalten werden kann.

Wird die Lösung gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Links-Zinklactat: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 2\,H^2O$, der Krystallisation überlassen, so resultirt inactives Zinklactat: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 3\,H^2O$, aus welchem dann durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff inactive Milchsäure gewonnen werden kann.

Penicillium glaucum spaltet das inactive Ammoniumlactat allmälig ebenfalls in seine Componenten: Rechts- und Links-Ammoniumlactat. Da das Ammoniumsalz der Links-Milchsäure hierbei jedoch weiter zersetzt wird, so bleibt schliesslich nur das der Rechts-Milchsäure übrig.

Die inactive Milchsäure lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, obschon mit Wasserdämpfen sich beträchtliche Mengen davon verflüchtigen. Erhitzt man dieselbe, so geht sie bei 130 bis 140° C., unter Abspaltung von Wasser, mit welchem etwas Milchsäure überdestillirt, in Dimilchsäure:

$$C^6H^{10}O^5 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ll} CH^3{-}CH.OH & CO.OH \\ \quad\quad | & \quad | \\ \quad CO.O{-}{-} & CH{-}CH^3 \end{array}$$

(Dilactylsäure, Milchsäure-Lactyläther), über:

$$2\,C^3H^6O^3 = C^6H^{10}O^5 + H^2O.$$

Letztere Verbindung entsteht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man syrupförmige Milchsäure über Schwefelsäure aufbewahrt, und zwar noch ehe die Milchsäure vollkommen entwässert ist. Aus diesem Verhalten findet der Umstand eine Erklärung, dass die Milch-

säure bisher nicht im reinen, vollkommen entwässerten Zustande dargestellt werden konnte.

Die Dimilchsäure bildet eine gelbliche, amorphe, in der Wärme zähe Masse, welche in Alkohol und in Aether leicht löslich ist, sich aber kaum in kaltem Wasser löst. Beim Kochen mit Wasser oder Aetzalkalien geht sie wieder in Milchsäure über. Erhitzt man die Dimilchsäure oder die Milchsäure selbst, über 150° C., so geht sie unter weiterer Wasserabgabe in Lactid:

$$C^6H^8O^4 \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH^3-CH-O-CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; | \\ \quad\;\; CO-O-CH-CH^3 \end{array}$$

(Milchsäureanhydrid), über:

$$2\,C^3H^6O^3 = C^6H^8O^4 + 2\,H^2O.$$

Das Lactid bildet in Wasser unlösliche, rhombische Tafeln, welche bei 124,5° C. schmelzen und bei 255° C. sieden.

Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt die Milchsäure mit blasser Flamme, unter Zurücklassung einer geringen Menge leicht verbrennlicher Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Milchsäure in der Kälte in jedem Verhältnisse, ohne Zersetzung; letztere tritt, unter Schwärzung, erst beim Erwärmen ein. Mässig verdünnte Schwefelsäure spaltet die Milchsäure bei 120 bis 130° C. in Acetaldehyd und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH^3-CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CO.OH\end{matrix}} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \end{array}} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{H-CO.OH}$$

Concentrirteste Salpetersäure oder ein Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure führt die Milchsäure in Salpetersäure-Milchsäure: $CH^3-CH<^{O(NO^2)}_{CO.OH}$ (Nitromilchsäure), über, eine ölige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

Durch Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure wird die Milchsäure in α-Brompropionsäure: $CH^3-CHBr-CO.OH$, verwandelt (s. S. 468). Jodwasserstoffsäure führt sie in Propionsäure über. Phosphorpentachlorid erzeugt aus Milchsäure Lactylchlorid: $CH^3-CHCl-CO.Cl$ (α-Chlorpropionylchlorid), welches durch Wasser in α-Chlorpropionsäure: $CH^3-CHCl-CO.OH$, umgewandelt wird (siehe S. 388).

Bei der Einwirkung oxydirender Agentien zerfällt die Milchsäure jedenfalls zunächst in Acetaldehyd und Ameisensäure (siehe oben), Verbindungen, welche ihrerseits dann eine weitere Umwandlung in Essigsäure, bezüglich Kohlensäureanhydrid und Wasser erleiden. Im letzteren Sinne wirkt z. B. Chromsäure auf Milchsäure ein, während beim Vermischen derselben mit einer Lösung von Kaliumpermanganat sich ein starker Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar macht. Milchsaures Calcium wird durch Kaliumpermanganat in der Kälte zunächst in brenztraubensaures Calcium verwandelt. Chlor und Brom wirken auf wässerige Milchsäure ähnlich wie Oxydationsmittel; Halogensubstitutionsproducte der Milchsäure werden hierbei nicht gebildet.

β-Chlormilchsäure: $CH^2Cl—CH(OH)—CO.OH$, entsteht aus Glycidsäure (siehe Glycerinsäure) und rauchender Salzsäure, durch Einwirkung von Monochloracetaldehyd auf Blausäure und Salzsäure (vergl. S. 466), oder durch Vereinigung von Acrylsäure mit HClO. Farblose, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 80° C. β-Brom- und β-Jodmilchsäure entstehen in ähnlicher Weise. Prismen, bei 90°, bezüglich 85° schmelzend.

Trichlormilchsäure: $CCl^3—CH(OH)—CO.OH$, entsteht durch Digestion von Chloralcyanhydrat mit rauchender Salzsäure (siehe S. 296). Farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 115° C. schmelzende Prismen. Durch ätzende Alkalien wird sie in Chloroform und Ameisensäure, durch Barytwasser in Dichloressigsäure übergeführt. Tribrommilchsäure: $CBr^3—CH(OH)—CO.OH$, aus Bromal in ähnlicher Weise darstellbar, bildet farblose, bei 142° C. schmelzende Krystalle.

β-Amidomilchsäure: $CH^2(NH^2)—CH(OH)—CO.OH$ (Isoserin), entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf β-Chlormilchsäure bei 120° C. Monokline, 1:65 in Wasser lösliche Prismen.

Durch Einwirkung thierischer Fermente geht die Milchsäure, am glattesten, wenn sie an Calcium gebunden ist, in Buttersäure über, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff (s. S. 391). Durch Spaltpilze wird das milchsaure Calcium in propionsaures und essigsaures Salz verwandelt.

Erkennung. Die Milchsäure zeichnet sich durch keine besonders charakteristischen Reactionen aus; zum Nachweise kleiner Mengen derselben dienen daher gewöhnlich die charakteristischen Formen, welche das Calcium- und Zinksalz unter dem Mikroskope zeigen.

Von anderen Säuren unterscheidet sich die Milchsäure durch die syrupartige Form, die vollständige Geruchlosigkeit, die leichte Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether und die Entwickelung von Acetaldehydgeruch beim Vermischen derselben mit Kaliumpermanganatlösung. Bleiacetatlösung verursacht, selbst auf Zusatz von Ammoniak, keine Fällung — Unterschied von Aepfelsäure, Glycolsäure etc. Durch Bleiessig und alkoholisches Ammoniak wird die Milchsäure gefällt. Eisenchloridlösung verursacht ebenfalls, auch bei Zusatz von Ammoniak, keine Fällung, sondern nur eine Rothfärbung (die activen Milchsäuren und die Hydracrylsäure geben die gleiche Reaction). Kocht man die ammoniakalische, mit Eisenchlorid versetzte Milchsäurelösung, so färbt sie sich zunächst noch intensiver rothbraun und scheidet alsdann Eisenhydroxyd ab. Gypswasser, Kalkwasser und Chlorcalciumlösung erzeugen in der Lösung der Milchsäure und in der ihrer Salze, weder in der Kälte noch beim Kochen, eine Fällung.

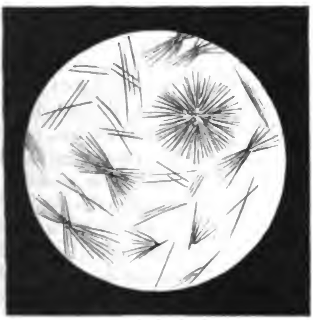
Nachweis der inactiven Milchsäure. Das zu untersuchende Material werde mit Wasser ausgezogen, diese Lösung nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat auf ein sehr kleines Volum eingedampft, die restirende Flüssigkeit mit Phosphorsäure stark sauer gemacht und mit grossen Mengen Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand werde mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, nach dem Aufkochen filtrirt und das Filtrat zum Syrup eingedampft. Der Verdampfungsrückstand werde hierauf mit heissem Alkohol extrahirt, die Lösung filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand abermals mit heissem, starkem Alkohol

ausgezogen. Die auf diese Weise erzielte Lösung werde alsdann nach der Filtration, zur Ausscheidung des milchsauren Calciums, einige Tage bei Seite gestellt. Ist in dem zu prüfenden Materiale so wenig Milchsäure vorhanden, dass sich keine Krystalle ausscheiden, so dampfe man die Lösung abermals zum Syrup ein, vermische diesen mit starkem Alkohol, filtrire von dem Ausgeschiedenen ab und versetze die klare Flüssigkeit in einem verschliessbaren Gefässe nach und nach mit kleinen Mengen Aethers. Das gelöste milchsaure Calcium scheidet sich hierdurch, selbst wenn es auch nur in Spuren vorhanden ist, aus, und kann alsdann unter dem Mikroskope an seinen charakteristischen Formen (Fig. 40) — zarte, zu Büscheln oder Rosetten gruppirte Nadeln — erkannt werden. Sicher dürfte der Nachweis der Milchsäure jedoch erst dann erbracht sein, wenn es gelungen ist, das milchsaure Calcium: $(C^3H^5O^3)^2Ca + 5H^2O$, in solcher Menge zu gewinnen, dass es möglich ist, davon eine quantitative Bestimmung des Wasser- und Calciumgehaltes auszuführen. Zur weiteren Bestätigung ist dieses Calciumsalz in das Zinksalz:

$$(C^3H^5O^3)^2Zn + 3H^2O,$$

überzuführen, indem man daraus die Milchsäure durch Digestion mit Phosphorsäure und erneutes Ausschütteln mit Aether wieder abscheidet, den Aether abdestillirt, den Rückstand mit Wasser und Zinkcarbonat erwärmt und das Filtrat im Exsiccator verdunsten lässt.

Fig. 40.



Zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure ist von R. Palm empfohlen worden, die Lösung derselben mit Bleiessig und hierauf so lange mit alkoholischem Ammoniak (*Spiritus Dzondii*) zu versetzen, als noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer soll abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet werden: $3PbO, 2C^3H^6O^3$.

Prüfung der officinellen Milchsäure.

Die Reinheit der officinellen Milchsäure ergiebt sich zunächst durch das Aeussere: die syrupartige Consistenz und die vollständige Farb- und Geruchlosigkeit, letzteres auch in der Wärme. Sie sei ferner vollständig flüchtig (vgl. oben) und löse sich klar in Wasser, Alkohol und Aether. Die *Pharm. germ. Ed. III.* fordert ein specif. Gewicht von 1,21 bis 1,22 g entsprechend 75 Proc. $C^3H^6O^3$.

Die wässerige Lösung der Milchsäure (1 : 10) werde weder durch Chlorbaryumlösung: Schwefelsäure —, noch durch Silbernitratlösung: Salzsäure —, noch durch Ammoniumoxalatlösung: Calciumverbindungen —, noch durch Schwefelwasserstoff: Metalle —, noch durch überschüssiges Kalkwasser, durch letzteres Reagens auch nicht beim Erwärmen: Weinsäure, Citronensäure —, verändert.

Das Vorhandensein von Essigsäure oder Buttersäure würde sich in der Milchsäure durch den Geruch, das von Mannit durch die unvollständige Löslichkeit in Aether, das von Zucker durch die Braunfärbung, welche beim

Schichten über ein gleiches Volum reiner concentrirter Schwefelsäure in einem zuvor mit Schwefelsäure ausgespülten Reagensglase innerhalb von 15 Minuten allmälig eintritt, bemerkbar machen. Zum Nachweise von Zucker in der Milchsäure kann, nach der Neutralisation derselben mit Kalilauge, auch die Fehling'sche Kupferlösung (siehe Traubenzucker), welche beim Kochen damit eventuell rothes Kupferoxydul abscheiden würde, Verwendung finden.

Zur Erkennung von beigemengtem Glycerin dampfe man die Milchsäure mit überschüssigem Zinkoxyd zur Trockne ein und extrahire den Verdampfungsrückstand mit kaltem, absolutem Alkohol, welcher etwa vorhandenes Glycerin löst und nach dem Verdunsten als süss schmeckenden Syrup zurücklässt.

Behufs quantitativer Bestimmung des Gehaltes an reiner Milchsäure messe man sich 2 ccm des zu prüfenden Präparates (= 2,42 bis 2,44, je nach dem ermittelten specifischen Gewichte) ab, verdünne mit Wasser und titrire diese Lösung mit Normal-Kalilauge (Phenolphtaleïn als Indicator); 1 ccm Normal-Kalilauge = 0,090 $C^3H^6O^3$.

Milchsaure Salze, Lactate.

Die inactive Milchsäure tritt in ihren Salzen — den Lactaten — als einbasische Säure auf, indem bei der Neutralisation derselben mit Carbonaten oder Hydroxyden, wie bereits S. 463 erörtert ist, nur das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metall ersetzt wird. Die milchsauren Salze sind alle in Wasser löslich, und zwar einzelne so leicht, dass sie nur schwierig im krystallisirten Zustande erhalten werden können. Die leicht löslichen Lactate lassen sich durch Neutralisation der Milchsäure mit den betreffenden Metallcarbonaten oder Hydroxyden erhalten, die schwerer löslichen durch Wechselwirkung der Alkali- oder Calciumlactate mit den betreffenden Metallsalzen. Diese Lactate sind, ebenso wie die gewöhnliche Milchsäure, optisch inactiv; entsprechend der Constitution der inactiven Milchsäure (siehe S. 472), sind dieselben jedoch als eine Verbindung gleicher Molecüle Rechts- und Links-Lactat zu betrachten.

Wismuthlactat: $(C^3H^5O^3)^4Bi^2O$ (*Bismutum lacticum*). 10 Thle. Basisch-Wismuthnitrat digerire man eine bis zwei Stunden mit einem Gemische aus 10 Thln. Ammoniakflüssigkeit (von 10 Proc. NH^3) und 10 Thln. Wasser, wasche das gebildete Wismuthhydroxyd sorgfältig aus und trage es im feuchten Zustande ein in 10 Thle. käuflicher Milchsäure (von 1,21 specif. Gewicht), die man zuvor mit der gleichen Menge Wassers verdünnt hat. Die durch gelindes Erwärmen erzielte Lösung werde hierauf filtrirt, mit einem mehrfachen Volum Alkohol versetzt, das abgeschiedene voluminöse Wismuthlactat gesammelt und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Auf vorstehende Weise bereitet, bildet das milchsaure Wismuth eine weissliche, zerreibliche, hornartige Masse, welche sich nur zum Theil wieder in Wasser löst.

Ein in Wasser nahezu unlösliches Wismuthlactat: $C^3H^5(BiO)O^3$, entsteht durch Erwärmen von Basisch-Wismuthnitrat mit einer äquivalenten Menge Natriumlactatlösung (vergl. *Bismutum valerianicum*).

Das Kaliumlactat: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}$, das Natriumlactat: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}$

und das Ammoniumlactat: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.ONH^4\end{cases}$, sind amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Massen, welche aus ihrer alkoholischen Lösung durch Aether gefällt werden.

Calciumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 5H^2O$, wird als das directe Product der Milchsäuregährung erhalten, wenn man nach dem auf S. 470 angegebenen Mengenverhältnisse an Stelle von 1200 g Zinkoxyd 1500 g Calciumcarbonat anwendet. In kleineren Mengen lässt sich das Calciumlactat leicht darstellen durch Sättigung von verdünnter (1 : 5), heisser Milchsäure mit Calciumcarbonat. Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in blumenkohlähnlichen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen ab, welche in 9,5 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind. Auch in Alkohol löst sich das Calciumlactat, so dass es sich hieraus unter Anwendung von Wärme leicht umkrystallisiren lässt. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser vollständig. Mit freier Milchsäure verbindet sich das Calciumlactat zu einem sauren Salze:

$$\left(\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 2\,C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + 2H^2O\right).$$

Auch mit Einbasisch-Calciumphosphat scheint das Calciumlactat eine Doppelverbindung einzugehen. Das zeitweilig arzneilich angewendete Calciumlactophosphat ist häufig nur ein Gemisch aus gleichen Theilen Calciumlactat und Zweibasisch-Calciumphosphat.

Für Calciumlactophosphat-Syrup giebt R. Rother folgende Vorschrift: 150 Thle. Calciumcarbonat werden in 360 Thln. Milchsäure und 1500 Thln. Wasser gelöst, die Lösung hierauf mit 490 Thln. Phosphorsäure von 20 Proc. versetzt und die gesammte Mischung unter Zusatz von 6545 Thln. Zucker und 9100 Thln. Wasser in einen Syrup verwandelt.

Das Baryumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ba + 4H^2O$, bildet nach langem Stehen verfilzte Nadeln. Das Bleilactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Pb$, ist nicht krystallisirbar. Das Strontiumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Sr + 3\,H^2O$, ähnelt dem Calciumlactate.

Magnesiumlactat:

$$(C^3H^5O^3)^2Mg + 3H^2O \text{ oder } \left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Mg + 3H^2O.$$

Moleculargewicht: 256.

(In 100 Thln., C: 28,12; H: 3,91; O: 37,50; Mg: 9,38; H^2O: 21,09) oder ($C^6H^{10}O^5$: 63,28; MgO: 15,63; H^2O: 21,09).

Syn.: *Magnesium lacticum.*

Darstellung. Ein Theil käuflicher, reiner Milchsäure werde mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers verdünnt, diese Lösung im Wasserbade auf annähernd 100° C. erhitzt und alsdann mit so viel Basisch-Magnesiumcarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit neutrale Reaction zeigt. Die Lösung werde hierauf filtrirt, bis zur Salzhaut im Wasserbade eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen

und abermaliges Erkaltenlassen leicht eine weitere Krystallisation von Magnesiumlactat erzielt werden.

Verdampft man die wässerige Lösung des Magnesiumlactats im Wasserbade direct zur Trockne, so bleibt es als eine wasserfreie, weisse, glänzende, krystallinische Masse zurück.

Ein Theil käuflicher Milchsäure vom specif. Gewichte 1,21 = 75 Procent $C^3H^6O^3$ liefert der Theorie nach 1,06 Thle. krystallisirtes Magnesiumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2 Mg + 3H^2O$, und 0,841 Thle. wasserfreies Salz: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2 Mg$:

$$\underset{180}{2\,C^3H^6O^3} : [\underset{256}{(C^3H^5O^3)^2Mg + 3\,H^2O}] = 0{,}75 : x; \quad x = 1{,}06$$

$$\underset{180}{2\,C^3H^6O^3} : \underset{202}{(C^3H^5O^3)^2Mg} = 0{,}75 : x; \quad x = 0{,}841$$

Eigenschaften. Das Magnesiumlactat bildet kleine, luftbeständige, leichte, prismatische Krystalle, welche häufig zu Krusten vereinigt sind. Bei 100^0 verliert es sein Krystallwasser vollständig, bei höherer Temperatur findet unter Braunfärbung Zersetzung statt, bis schliesslich nach dem Verglimmen der ausgeschiedenen Kohle reines Magnesiumoxyd zurückbleibt. Das Magnesiumlactat löst sich in 28 Thln. kalten und in 6 Thln. heissen Wassers zu einer neutralen, schwach bitterlich schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist dasselbe unlöslich.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die krystallinische Beschaffenheit und die vollständige Löslichkeit in Wasser. In kalter concentrirter Schwefelsäure löse sich das Salz ohne Brausen, ohne Geruch und ohne Bräunung auf: Magnesiumcarbonat, Zucker etc.

Die klare wässerige Lösung des Magnesiumlactats (1 : 50) werde weder durch Chlorbaryum: Sulfate —, noch durch Silbernitrat: Chloride —, noch durch Schwefelwasserstoff: Metalle —, noch durch Bleiacetatlösung: Weinsäure, Citronensäure etc. — verändert. Ueber die Prüfung auf Kalksalz siehe I. anorganischen Theil, S. 698.

Der Gehalt an Magnesiumoxyd betrage im Magnesiumlactat möglichst annähernd 15,63 Proc. Die Bestimmung geschieht durch vorsichtiges Glühen des mit Salpetersäure durchfeuchteten Salzes und Wägen des weissgebrannten Rückstandes.

Zinklactat:

$$(C^3H^5O^3)^2Zn + 3\,H^2O \text{ oder } \left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2 Zn + 3\,H^2O.$$

Moleculargewicht: 297.

(In 100 Thln., C: 24,24; H: 3,37; O: 32,32; Zn: 21,89; H^2O: 18,18) oder ($C^6H^{10}O^5$: 54,55; ZnO: 27,27; H^2O: 18,18).

Syn.: *Zincum lacticum.*

Darstellung. Das Zinklactat pflegt gewöhnlich direct durch Milchsäuregährung (siehe S. 470) erzeugt und alsdann nur durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser gereinigt zu werden. Auch durch Erwärmen von Basisch-Zinkcarbonat mit verdünnter Milchsäure (vergl. Magnesiumlactat), oder durch Wechselwirkung zwischen Calciumlactat und Chlorzink (vergl. Eisenlactat), kann das Zinklactat bereitet werden.

Eigenschaften. Von allen Salzen der Aethylidenmilchsäure besitzt das Zinksalz die grösste Krystallisationsfähigkeit. Dasselbe krystallisirt in farb-

…, luftbeständigen, wohlausgebildeten, vierseitigen, rhombischen Säulen, welche häufig zu Krystallkrusten vereinigt sind. Das Zinklactat verliert sein Krystallwasser im Vacuum über Schwefelsäure und bei 100° C. vollständig. Entwässert, lässt es sich bis auf 200° C. erhitzen, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Letztere tritt erst bei höherer Temperatur ein, ohne dass das Salz jedoch dabei schmilzt.

Das Zinklactat löst sich bei 15° C. in 52 Thln., bei 100° C. in etwa 6 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden, schwach metallisch, etwas zusammenziehend schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Salz nur wenig löslich.

Aus der wässerigen Lösung des Zinklactats scheidet Schwefelwasserstoff das Zink vollständig ab.

Prüfung. Das Zinklactat bilde ungefärbte Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, welches in 60 Thln. Wasser vollkommen löslich ist und beim Uebergiessen mit kalter concentrirter Schwefelsäure ohne Brausen eine farblose und geruchlose Masse liefert: Zucker, Buttersäure, Essigsäure etc.

Die wässerige Lösung des Zinklactats (1 : 60) werde weder durch Chlorbaryum: Sulfat —, noch durch Silbernitrat: Chloride —, noch durch Bleiacetat: Weinsäure etc. —, getrübt; Schwefelwasserstoff verursache nur eine rein weisse Fällung, ebenso Ammoniumcarbonat. Der durch Ammoniumcarbonat erzeugte Niederschlag löse sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollständig wieder auf: fremde Metalle, Calciumsalz —, und erleide die so erzielte ammoniakalische Lösung auf Zusatz von wenig Natriumphosphat, auch nach längerem Stehen, keine Abscheidung: Magnesiumsalz —.

Der Gehalt an Zinkoxyd betrage im Zinklactat möglichst annähernd 27,27 Proc. Ueber die Bestimmung desselben siehe Magnesiumlactat.

Das Cadmiumlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Cd$, krystallisirt in wasserfreien Nadeln; das Nickellactat, das Kobaltlactat und das Manganlactat krystallisiren, entsprechend dem Zinklactat, mit 3 Mol. Krystallwasser.

Eisenoxydullactat:

$$(C^3H^5O^3)^2Fe + 3H^2O \text{ oder } \left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Fe + 3H^2O.$$

Moleculargewicht: 288.

(C: 25,0; H: 3,47; O: 33,33; Fe: 19,45; H^2O: 18,75) oder ($C^6H^{10}O^5$: 56,25; FeO: 25,0; H^2O: 18,75).

Ferrum lacticum oxydulatum, Ferrolactat, Eisenlactat.

Geschichtliches. Das Eisenoxydullactat ist durch Gélis und Conté im Jahre 1840 in den Arzneischatz eingeführt und später von Engelhardt und Maddrell (1847), welche sich mit dem Studium der äthylidenmilchsauren Salze überhaupt eingehend beschäftigten, näher untersucht worden.

Die Bereitung des Eisenoxydullactats kann in verschiedener Weise zur Ausführung gelangen, z. B. indem man Zucker unter Zusatz von Eisenfeile in Milchsäuregährung versetzt, ferner durch Lösen von Eisenfeile in erwärmter, verdünnter Milchsäure, sowie durch Wechselwirkung von Ammonium-, Natrium-, Calcium- oder Baryumlactat und Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung.

Darstellung. Die Darstellung des Eisenoxydullactats geschieht gewöhnlich nur in chemischen Fabriken. Zu diesem Zwecke reinigt man zunächst das bei der Milchsäuregährung, unter Anwendung von Calciumcarbonat, entstehende Calciumlactat, indem man die nach acht bis zehn Tagen zu einem Brei erstarrte Masse zunächst abpresst und alsdann den Pressrückstand durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Kalkmilch, weiter von fremden Beimengungen befreit. Die nach Verlauf einiger Tage aus der genügend concentrirten Lösung angeschossenen Krystalle können hierauf, nach dem Abtropfen, Abspülen mit wenig kaltem Wasser und Abpressen, leicht durch abermalige Umkrystallisation in vollkommen reinen Zustand übergeführt werden. Die Umwandlung des auf diese Weise gewonnenen Calciumlactats in Ferrolactat geschieht in concentrirter wässeriger Lösung durch Eisenchlorür. Zu diesem Behufe löst man das Calciumlactat in der vierfachen Menge kochenden Wassers, versetzt diese Lösung mit einer äquivalenten Menge frisch bereiteter, officineller Eisenchlorürlösung — auf 100 Thle. Calciumlactat 181,8 Thle. Eisenchlorürlösung vom specif. Gewichte 1,226 bis 1,230 — und stellt das Gemisch gut bedeckt zwei bis drei Tage an einen kühlen Ort:

$$\left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2Ca + 5\,H^2O\right] + FeCl^2$$

Calciumlactat (308) — Eisenchlorür (127)

$$= \left[\left(C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right)^2Fe + 3\,H^2O\right] + CaCl^2 + 2\,H^2O$$

Eisenoxydullactat (288) — Chlorcalcium — Wasser.

Durch die geringe Menge freier Salzsäure, welche in der officinellen Eisenchlorürlösung enthalten ist, wird etwas Milchsäure in Freiheit gesetzt, deren Anwesenheit die Krystallisation des Ferrolactats nur begünstigt. Findet keine Vermehrung der abgeschiedenen Krystalle statt, so trennt man dieselben von der Mutterlauge, zerreibt sie zur Entfernung des anhaftenden Chlorcalciums mit etwas Alkohol, presst sie ab und trocknet sie, nach Wiederholung letzterer Operation, möglichst rasch bei mässiger, 50° C. nicht erreichender Temperatur. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Alkohol eine neue Krystallisation von Ferrolactat erzeugt werden.

Eigenschaften. Das Eisenoxydullactat bildet grünlich-weisse, nadelförmige, meist zu Krusten vereinigte Krystalle, oder ein grünlich-weisses, krystallinisches Pulver. Das Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in 40 Thln., bei 100° C. in 12 Thln. Wasser zu einer grünlichen, sauer reagirenden, süsslich-eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Ferrolactat nicht löslich.

Die grünliche Farbe der wässerigen Lösung des Ferrolactats geht, unter Bildung von Ferrilactat, sehr schnell in Gelb und bei längerem Stehen an der Luft in Braun über, ohne dass jedoch hierbei die Abscheidung eines Niederschlages eintritt. Letztere erfolgt erst bei anhaltendem Kochen. Auch beim Eindampfen erleidet die wässerige Lösung des Ferrolactats eine Veränderung, indem ein hygroskopischer, gelbgrüner, in Wasser ziemlich leicht löslicher Rückstand verbleibt, welcher aus einem Gemenge des Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzes der Milchsäure mit freier Milchsäure, in mehr oder minder verändertem Zustande, besteht.

Kalilauge und Ammoniak scheiden aus der Lösung des Eisenoxydullactats grünliches Eisenhydroxydul ab; Schwefelwasserstoff bewirkt eine Abscheidung von schwarzem Schwefeleisen, ohne jedoch alles Eisen zu fällen.

Das trockene Eisenoxydullactat erleidet an der Luft keine Veränderung; auch bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure findet keine Abgabe von Krystallwasser statt. Letzteres entweicht jedoch vollständig im Vacuum, oder wenn das Salz bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet wird.

Bei 50 bis 60° C. färbt sich an der Luft das Eisenoxydullactat, unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser, braun. Erhält man es längere Zeit auf dieser Temperatur, so wird es zuletzt beinahe schwarz gefärbt und löst sich alsdann, in Folge der Bildung von Eisenoxydlactat, leicht in Wasser und auch in Alkohol auf. Steigert man die Temperatur beim Trocknen des längere Zeit auf 60° C. erhitzten Salzes auf 120° C., so findet Zersetzung der Milchsäure, unter Entwickelung eines empyreumatischen Geruches, statt.

Prüfung. Das Eisenoxydullactat bilde grünlich-weisse, schwach eigenartig riechende Krystalle oder ein eben solches krystallinisches Pulver, welches sich in geschlossener, mit Wasser fast ganz angefüllter Flasche beim Schütteln (1 : 50) mit grünlicher oder grünlich-gelber, nicht aber gelber oder brauner Farbe, vollständig löst. Die so erzielte klare Lösung des Salzes erleide durch Bleiacetatlösung kaum eine Trübung: schwefelsaures, salzsaures, weinsaures, äpfelsaures, citronensaures Salz.

Ein beträchtlicherer Gehalt an Eisenoxydsalz giebt sich schon durch die gelbliche Farbe des Präparates und seiner wässerigen Lösung zu erkennen. Derselbe wird ferner angezeigt durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und gegen Ferrocyankalium: die gesättigte wässerige Lösung des Ferrolactats erleide, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff nur eine sehr geringe weissliche Trübung von ausgeschiedenem Schwefel, durch Ferrocyankaliumlösung nur eine schwache Blaufärbung.

Die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung des Ferrolactats (1 : 50) erleide durch Silbernitrat und durch Baryumnitrat nur geringe Trübungen: Chloride, Sulfate.

Schüttelt man eine Probe des zerriebenen Präparates mit kalter concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Breie an, so mache sich weder ein Aufbrausen, noch eine Braunfärbung, selbst nach längerem Stehen, bemerkbar: Zucker, Gummi etc. Die Gegenwart letzterer Beimischungen kann auch in der Weise nachgewiesen werden, dass man 20 ccm der wässerigen Ferrolactatlösung (1 : 50) mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure einige Minuten lang kocht, diese Flüssigkeit alsdann mit Natronlauge übersättigt, hierauf filtrirt und das Filtrat mit Fehling'scher Kupferlösung erhitzt: Abscheidung von rothem Kupferoxydul —.

Das Eisenoxydullactat enthalte eine Eisenmenge, welche 27,77 Proc. Fe^2O^3 entspricht. Zur Bestimmung des Eisengehaltes durchfeuchte man etwa 1 g (genau gewogen) Ferrolactat mit Salpetersäure, verdunste letztere auf einer kleinen Flamme, glühe, bis alle Kohle verbrannt ist, und wäge den aus Eisenoxyd bestehenden Rückstand nach dem Erkalten. Das so erhaltene, möglichst annähernd 27,8 Proc. betragende Eisenoxyd gebe nach dem Zerreiben an

kochendes Wasser Nichts ab: Alkalisalz —. Der heisse wässerige Auszug desselben besitze daher weder alkalische Reaction, noch hinterlasse er einen Rückstand beim Verdampfen.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Eisengehaltes löse man etwa 0,5 g (genau gewogen) Ferrolactat unter Erwärmen in 10 ccm Salzsäure von 25 Proc., oxydire vollständig durch Zusatz von Kaliumchlorat, entferne hierauf das überschüssige Chlor sorgfältig durch Erwärmen, füge nach dem Erkalten 1 g Jodkalium zu und titrire das ausgeschiedene Jod, nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (vergleiche I. anorgan. Theil, S. 781); 1 ccm Thiosulfatlösung = 0,0056 g Fe oder 0,008 g Fe^2O^3.

Zur Prüfung auf Calcium- und Magnesiumsalz koche man das durch Glühen des Ferrolactats erhaltene, mit heissem Wasser extrahirte Eisenoxyd mit verdünnter Essigsäure aus, filtrire die Lösung, mache sie mit Ammoniak alkalisch und füge Ammoniumoxalatlösung zu. Es trete hierbei, auch nach längerer Zeit, nur eine sehr geringe Trübung ein. Etwa vorhandenes Magnesiumsalz kann in der eventuell abermals filtrirten Flüssigkeit leicht durch Natriumphosphat nachgewiesen werden.

Aluminiumlactat: $Al^2(C^3H^5O^3)^6$. Getrocknetes reines Aluminiumhydroxyd ist in Milchsäure kaum löslich. Durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Baryumlactat und Aluminiumsulfat resultirt eine Lösung, welche beim Verdunsten Krusten von farblosen Krystallen liefert.

Kupferlactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Cu + 2H^2O$, durch Lösen von Basisch-Kupfercarbonat in Milchsäure bereitet, bildet blaue, in 6 Thln. kalten Wassers lösliche Prismen.

Quecksilberoxydullactat: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Hg^2 + 2H^2O$, scheidet sich in schwer löslichen, röthlichen Rosetten ab, beim Vermischen concentrirter Lösungen von Natriumlactat und Quecksilberoxydulnitrat. Quecksilberoxydlactat ist nicht bekannt.

Silberlactat: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OAg\end{cases} + H^2O$, bereitet durch Kochen von Silbercarbonat mit verdünnter Milchsäure, bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich 1 : 20 in Wasser, kaum in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen.

2. Rechts-Aethylidenmilchsäure: $CH^3-CH<^{OH}_{CO.OH}$.

Syn.: Paramilchsäure, Fleischmilchsäure, Rechts-Milchsäure.

Diese Säure findet sich in verschiedenen thierischen Secreten und Organen, z. B. in der Galle, im Blute, im Harn bei acuter Leberatrophie, bei Osteomalacie, nach Phosphorintoxication und bei Trichinosis; in der Milz, in der Leber, im Glaskörper des Auges, in den Lymphdrüsen, in pathologischen Transsudaten, besonders aber in der Fleischflüssigkeit. Sie entsteht bei der Gährung des Traubenzuckers durch den *Micrococcus acidi paralactici*, sowie durch mehrwöchentliches Stehenlassen der wässerigen Lösung des inactiven Ammoniumlactats mit *Penicillium glaucum* (vergl. S. 472). Die Paramilchsäure besitzt die gleiche Constitution wie die Aethylidenmilchsäure, da sie sich bei allen Umwandlungen ganz so wie diese verhält. Während jedoch die gewöhnliche Aethylidenmilchsäure optisch inactiv ist, dreht die wässerige Lösung der Para-

milchsäure den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts. Die Lösung der Salze ist linksdrehend. Zur Darstellung der Paramilchsäure dient meist das Fleischextract.

Zur Isolirung und zum Nachweise der Paramilchsäure kocht man die betreffenden Materialien, nöthigenfalls nach vorhergegangenem Eintrocknen mit etwas Natriumcarbonat, wiederholt mit Alkohol aus, destillirt hierauf den Alkohol vollständig ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und filtrirt, zur Entfernung von Fett etc., durch ein feuchtes Filter. Die klare Flüssigkeit wird alsdann bis zum Syrup eingedampft, letzterer mit Phosphorsäure stark angesäuert und hierauf sehr oft mit grösseren Mengen reinen Aethers ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des geklärten Aethers verbleibende Rückstand wird mit Barytwasser neutralisirt, diese Lösung filtrirt, auf ein kleines Volum eingedunstet und das Baryumlactat mit absolutem Alkohol ausgefällt. Nach dem Absetzen ist das Lactat zu sammeln, mit absolutem Alkohol auszuwaschen, zu trocknen, hierauf mit einer entsprechenden Menge Phosphorsäure zu digeriren und die Mischung schliesslich von Neuem mit viel reinem Aether auszuschütteln. Die nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Milchsäure ist endlich durch Digestion mit Wasser und Zinkcarbonat in Zinklactat überzuführen, die Lösung desselben im Exsiccator zu verdunsten und die erzielten Krystalle zu analysiren: $(C^3H^5O^3)^2Zn + 2H^2O$.

Die Paramilchsäure ist ein in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Syrup, welcher beim Erhitzen optisch inactive Dilactylsäure und optisch inactives Lactid liefert, die ihrerseits durch Kochen mit Wasser in gewöhnliche, optisch inactive Aethylidenmilchsäure übergehen.

Das paramilchsaure Zink: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Zn + 2H^2O$, krystallisirt in glänzenden Prismen, die sich in 17,5 Thln. Wasser von 15° C. zu einer linksdrehenden Flüssigkeit lösen. In Alkohol ist es fast ganz unlöslich.

Das paramilchsaure Calcium: $(C^3H^5O^3)^2Ca + 4H^2O$, löst sich in 12,4 Thln. Wasser von 15° C., noch leichter in siedendem Wasser und heissem Alkohol.

3. Links-Aethylidenmilchsäure: $CH^3{-}CH{<}{}^{OH}_{CO.OH}$.

Links-Milchsäure.

Links-Milchsäure entsteht, neben Rechts-Milchsäure bei der Spaltung der inactiven Gährungsmilchsäure (siehe S. 472). Sie wird ferner gebildet bei der Gährung alkalischer Lösungen von Rohr-, Milch- oder Traubenzucker oder von Glycerin durch den *Bacillus acidi laevolactici* bei 36° C., sowie bei der Entwickelung verschiedener Vibrioarten in Zucker-Peptonculturen. Die Links-Milchsäure bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup, welcher beim Erhitzen optisch inactive Dimilchsäure und optisch inactives Lactid liefert, die ihrerseits durch Kochen mit Wasser in optisch inactive Aethylidenmilchsäure übergehen. Die wässerige Lösung der Links-Milchsäure lenkt den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark nach links ab, wie die Rechts-Milchsäure ihn nach rechts ablenkt. Die Lösung der Salze ist rechtsdrehend. Das linksmilchsaure Zink: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Zn + 2H^2O$, bildet kurze, in Wasser leicht lösliche Prismen.

II. Aethylenmilchsäure: $\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2—CO.OH \end{matrix}$.

Syn.: **β-Oxypropionsäure, Hydracrylsäure.**

Die Aethylenmilchsäure scheint in der Fleischflüssigkeit und in Folge dessen auch in dem Fleischextracte nicht vorzukommen. Künstlich wird dieselbe, wie bereits oben erwähnt, erhalten durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf β-Jodpropionsäure (siehe S. 469). Die Aethylenmilchsäure entsteht ferner beim Kochen von Acrylsäure mit überschüssiger Natronlauge, sowie aus Aethylenchlorhydrin (siehe S. 122) durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure.

Die Aethylenmilchsäure bildet einen sauren Syrup, der in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist. Erhitzt, liefert sie weder eine Dilactylsäure, noch ein Lactid, sondern zerfällt in Wasser und Acrylsäure — daher der Name Hydracrylsäure —:

$$\underset{\text{Aethylenmilchsäure}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2—CO.OH \end{matrix}} = H^2O + \underset{\text{Acrylsäure.}}{\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CH—CO.OH \end{matrix}}$$

Bei der Oxydation liefert die Aethylenmilchsäure Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid. Jodwasserstoffsäure führt sie wieder in β-Jodpropionsäure über. Beim Erwärmen mit Kalilauge und Jod entsteht kein Jodoform (Unterschied von den Aethylidenmilchsäuren).

Das äthylenmilchsaure Zink: $\left[C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]^2Zn + \mathbf{4H^2O}$, bildet glänzende Prismen, die sich in einem gleichen Gewichte Wassers von 15°C. lösen.

Oxybuttersäuren, Butylactinsäuren: $C^3H^6\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$.

Von den fünf der Theorie nach möglichen Oxybuttersäuren sind vier bekannt. Dieselben werden, ebenso wie die noch kohlenstoffreicheren Glieder der Glycolsäurereihe, künstlich nach den auf S. 466 u. f. angegebenen Methoden erzeugt.

α-Oxybuttersäure: $CH^3—CH^2—CH(OH)—CO.OH$, ist eine zerfliessliche, bei 44° C. schmelzende, krystallinische Masse; β-Oxybuttersäure: $CH^3—CH(OH)—CH^2—CO.OH$, bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup; γ-Oxybuttersäure: $CH^2(OH)—CH^2—CH^2—CO.OH$, ist eine farblose, nur wenig beständige Flüssigkeit, die leicht in ihr Anhydrid, das flüssige, bei 202° C., siedende Butyrolacton übergeht. Oxyisobuttersäure: $(CH^3)^2=C(OH)—CO.OH$ (Acetonsäure), krystallisirt in langen, bei 79° C. schmelzenden, sublimirbaren Nadeln.

Eine linksdrehende β-Oxybuttersäure findet sich im diabetischen Harn: Syrup; $[\alpha]_D = -8{,}64$. Im Organismus geht sie anscheinend zum Theil in Acetessigsäure: $CH^3—CO—CH^2—CO.OH$, über (siehe dort). Zum Nachweis derselben dampft man 200 bis 500 ccm Harn, den man zuvor mit Hefe, zur Entfernung des Traubenzuckers, hat vergähren lassen, zum dicken Syrup ein, extrahirt mit Alkohol, verdunstet den Auszug und destillirt den Rückstand mit etwas concentrirter Schwefelsäure, unter sorgfältiger Kühlung. Die hierbei übergehende Crotonsäure macht sich durch die Form (farblose Blättchen), den Geruch und den Schmelzpunkt: 72° C. bemerkbar (nöthigenfalls nach dem Ausschütteln des Destillats mit Aether und freiwilligem Verdunstenlassen des Auszuges).

Oxyvaleriansäuren: $C^4H^8(OH)—CO.OH$.

α-Oxyvaleriansäure: $CH^3—CH^2—CH^2—CH(OH)—CO.OH$, bildet tafelförmige, bei 28° C. schmelzende Krystalle. *γ*-Oxyvaleriansäure: $CH^3—CH.OH—CH^2—CH^2—CO.OH$, geht bei der Abscheidung aus ihren Salzen sofort in das bei 206 bis 207° siedende Valerolacton: $C^5H^8O^2$, über; *α*-Oxyisovaleriansäure: $(CH^3)^2:CH—CH(OH)—CO.OH$; leicht lösliche Tafeln vom Schmelzp. 86° C.; *β*-Oxyisovaleriansäure: $(CH^3)^2:C(OH)—CH^2—CO.OH$, Syrup.

Oxycapronsäuren: $C^5H^{10}(OH)—CO.OH$.

α-Oxy-Normalcapronsäure: $CH^3(CH^2)^3—CH(OH)—CO.OH$, Blätter oder Nadeln vom Schmelzpunkt 60 bis 62° C. Active *α*-Oxyisocapronsäure, Leucinsäure, aus Leucin und N^2O^3, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 73° C. Inactive *α*-Oxyisocapronsäure: $(CH^3)^2:CH—CH^2—CH(OH)—CO.OH$, Blättchen vom Schmelzpunkt 55° C.

Auch von der Oxyheptylsäure: $C^7H^{14}O^3$, und der Oxyoctylsäure: $C^8H^{16}O^3$ etc., sind synthetisch mehrere Isomere dargestellt. Die *α*-Oxyderivate der normalen Säuren schmelzen bei 60° C., bezüglich 69,5° C.

Oxymyristicinsäure: $C^{14}H^{28}O^3$, soll sich frei im ätherischen Oele der Früchte von *Angelica Archangelica* finden. Glänzende Blättchen; Schmelzp. 51° C.

α-Oxypalmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^3$, bildet glänzende, bei 82 bis 83° C. schmelzende Schuppen. *α*-Oxystearinsäure: $C^{18}H^{36}O^3$, krystallisirt in sechsseitigen, bei 84 bis 85° C. schmelzenden Täfelchen; dieselbe entsteht durch Einwirkung von Ag^2O auf Brom- oder Jodstearinsäure, sowie durch Kochen der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure (siehe S. 253) gebildeten Stearinschwefelsäure mit Wasser. Aus Isoölsäure wird unter den gleichen Bedingungen eine bei 82 bis 85° C. schmelzende Oxystearinsäure gebildet.

Oxymargarinsäure: $C^{17}H^{34}O^3$, soll frei im Leichenwachs vorkommen. Nadeln. Schmelzpunkt 81° C.

Eine Säure der Formel $C^{21}H^{42}O^3$ soll als zusammengesetzter Aether im Carnaubawachse vorkommen. Die freie Säure geht bei der Abscheidung sofort in ihr bei 103,5° schmelzendes Anhydrid über. Eine Säure der Formel $C^{31}H^{62}O^3$, die Coccerinsäure, findet sich als zusammengesetzter Aether des Cocceryl-glycols (siehe S. 251) im Wachse der Cochenille. Weisses, krystallinisches, bei 92 bis 93° C. schmelzendes Pulver.

β. Einbasische und dreiatomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^4 \text{ oder } C^nH^{2n-1}\begin{cases}(OH)^2\\ CO.OH\end{cases}$$

Als Anfangsglied der Reihe der einbasischen und dreiatomigen Säuren, der Dioxyfettsäuren, pflegt die Glyoxalsäure: $\begin{matrix}COH\\ |\\ CO.OH\end{matrix} + H^2O$ (Glyoxylsäure), betrachtet zu werden, welcher im freien Zustande und in ihren Salzen die Formel $C^2H^4O^4$: $\begin{matrix}COH\\ |\\ CO.OH\end{matrix} + H^2O$ oder $\begin{matrix}CH(OH)^2\\ |\\ CO.OH\end{matrix}$ zukommt. Dieselbe findet sich in ganz jungen Wein-, Stachel- und Johannisbeeren, sowie in unreifen Aepfeln, Pflaumen und im Rhabarber. Die Glyoxalsäure entsteht bei

der Oxydation von Alkohol, Aldehyd oder Aethylenglycol mit Salpetersäure, sowie beim 24 stündigen Erhitzen von Dichlor- oder Dibromessigsäure mit Wasser (1 : 10) auf 140° C. Syrupdicke, nur langsam zur Krystallmasse erstarrende Flüssigkeit, welche mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig ist. Geht durch Reduction in Glycolsäure, bezüglich in Traubensäure (durch Zinkstaub und verdünnte Essigsäure), durch Oxydation in Oxalsäure über. Giebt man der Glyoxalsäure die Formel COH—CO.OH + H^2O, so erscheint dieselbe als der einfachste Repräsentant der Aldehydsäuren, d. h. der Säuren, welche neben der Carboxylgruppe: CO.OH, noch die Aldehydgruppe: COH, enthalten, und daher in ihren Eigenschaften sowohl den Charakter eines Aldehyds, als auch den einer organischen Säure tragen.

Die Glyoxalsäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, verbindet sich mit saurem Natriumsulfit zu krystallinischer Doppelverbindung und zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser zu Glycolsäure und Oxalsäure. Mit Hydroxylamin verbindet sich die Glyoxalsäure, unter Austritt von H^2O, zu Oximidoessigsäure: CH=N.OH | CO.OH, welche in langen, farblosen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, leicht löslichen Nadeln krystallisirt; schmilzt wasserfrei bei 137 bis 138° C. Erwärmt man 0,5 g Glyoxalsäure mit 1,1 g Resorcin und soviel absolutem Alkohol, dass gerade Lösung erfolgt, so resultirt eine dicke Flüssigkeit, deren wässerige Lösung auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak tief blau, bei weiterem Zusatz von Ammoniak scharlachroth gefärbt wird. Das Calciumglyoxalat: $(C^2H^3O^4)^2Ca + H^2O$, krystallisirt in harten, 1 : 1,40 in Wasser löslichen Prismen.

Dieser Gruppe der Alkoholsäuren gehört ferner die bereits S. 256 erwähnte Glycerinsäure: $C^3H^6O^4$, an, welche als Dioxypropionsäure aufgefasst werden kann:

Propionsäure	Glycerinsäure
CH^3	CH^2.OH
|	|
CH^2	CH.OH
|	|
CO.OH	CO.OH

Die Glycerinsäure entsteht durch Oxydation des Glycerins mit Salpetersäure, mit Brom und Wasser, sowie mit HgO oder $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung. Zur Darstellung wird mit einem Trichterrohr 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht unter ein Gemisch von 1 Thl. Glycerin und 1 Thl. Wasser vorsichtig geschichtet und dann so lange bei gewöhnlicher Temperatur (drei bis vier Tage) stehen gelassen, bis sich die Schichten ganz vermischt haben. Hierauf dampft man zum Syrup ein, verdünnt den Rückstand mit der 20fachen Menge Wasser, neutralisirt mit Bleiweiss und etwas Bleioxyd und filtrirt siedend heiss. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Mutterlauge ist zum wiederholten heissen Ausziehen des Rückstandes zu verwenden. Die freie Glycerinsäure wird durch Zerlegen der heissen Lösung ihres Bleisalzes durch H^2S und Eindampfen des Filtrats erhalten.

Dicker, schwach gelb gefärbter Syrup, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Aufbewahren scheidet sich ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Anhydrid $(C^3H^4O^3)^n$ aus. Ueber 140° C. erhitzt, zersetzt sie sich in Wasser, Brenztraubensäure: CH^3—CO—CO.OH, und Brenzweinsäure: $C^3H^6(CO.OH)^2$. Beim Kochen mit Kalilauge geht sie in Oxalsäure und Milchsäure über. Das glycerinsaure Ammonium wird durch *Penicillium glaucum* allmälig in linksdrehende Glycerinsäure verwandelt. Durch Vergährung

des glycerinsauren Calciums mit *Bacillus aethaceticus* wird rechtsdrehende Glycerinsäure gebildet.

Glycidsäure: $CH^2—CH—CO.OH$ (die beiden ersten C-Atome durch O verbunden), entspricht in der Zusammensetzung dem Glycerinsäureanhydrid. Sie ist isomer mit der Brenztraubensäure: $CH^3—CO—CO.OH$. Die Glycidsäure entsteht durch Einwirkung von kalter alkoholischer Kalilauge auf β-Chlormilchsäure. Leicht bewegliche, farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Mit Wasser erwärmt, liefert sie Glycerinsäure.

Isoglycerinsäure: $C^3H^6O^4$, unbekannter Constitution, entsteht beim Kochen von Peroxyprotsäure, einem Oxydationsproducte des Eiweisses mit $K^2Mn^2O^8$, mit Barytwasser. Als Trichlorisoglycerinsäure: $CCl^3—C(OH)^2—CO.OH$, wird das Hydrat der Trichlorbrenztraubensäure: $CCl^3—CO—CO.OH + H^2O$, aufgefasst. Sie entsteht bei der Einwirkung von HCl und $KClO^3$ auf Gallussäure, Salicylsäure, Phenol, Brasilin etc. Farblose, in Wasser leicht lösliche Prismen. Schmelzpunkt 102° C.

Dioxybuttersäuren: $C^4H^8O^4$, Dioxyvaleriansäure: $C^5H^{10}O^4$, Dioxycapronsäure: $C^6H^{12}O^4$, Dioxypalmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^4$, Dioxystearinsäure: $C^{18}H^{36}O^4$, und andere Dioxyfettsäuren sind künstlich aus den entsprechenden Dibromfettsäuren durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd (vergl. S. 466) oder durch Oxydation der Glieder der Acrylsäurereihe mit $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung (s. dort) dargestellt.

γ. Einbasische und vieratomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^5 \text{ oder } C^nH^{2n-2}\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases}$$

Von dieser Säurereihe ist bis jetzt nur ein Glied bekannt, die Erythroglucinsäure oder Erythritsäure: $C^4H^8O^5$ oder $C^3H^4(OH)^3—CO.OH$, welche als Trioxy-Normalbuttersäure aufgefasst werden kann:

$C^3H^7—CO.OH$	$C^3H^4(OH)^3—CO.OH$
Buttersäure	Erythroglucinsäure.

Die Erythroglucinsäure entsteht als eine krystallinische, sehr zerfliessliche Masse bei der Einwirkung von Salpetersäure, oder von Luft und Platinmohr auf Erythrit (s. S. 260), sowie durch Oxydation von Lävulose mit Quecksilberoxyd oder Bromwasser, oder von Mannit mit $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung. Auch bei der Oxydation der Eichengerbsäure, des Tannins und der Gallussäure mit verdünnter Salpetersäure wird Erythroglucinsäure gebildet.

δ. Einbasische und fünfatomige Säuren: $C^nH^{2n}O^6$,

sind im freien Zustande kaum bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen leicht in Anhydride, Lactone, und Wasser gespalten werden.

Arabonsäure: $C^4H^5\begin{cases}(OH)^4\\CO.OH\end{cases}$, Tetraoxyvaleriansäure, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Arabinoselösung. Geht rasch in das schwer krystallisirbare, bei 95 bis 98° C. schmelzende, linksdrehende Anhydrid $C^5H^8O^5$ über. Wird wässerige Arabonsäurelösung mit Pyridin auf 130° C. erhitzt, so geht sie zum Theil in die damit stereoisomere Ribonsäure über. Das Ribonsäureanhydrid: $C^5H^8O^5$, bildet lange, bei 72 bis 76° C. schmelzende, schwach linksdrehende Prismen. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht

dieses Anhydrid zunächst in die syrupartige, mit der Arabinose isomere Ribose: $C^5H^{10}O^5$, und bei weiterer Reduction in Arabit: $C^5H^{12}O^5$, über (siehe S. 261).

Isomer mit Arabonsäure ist ferner die Xylonsäure, welche durch Oxydation von Xylose mit Brom und Wasser entsteht.

Saccharinsäure: $C^5H^7\begin{cases}(OH)^4\\CO.OH\end{cases}$, geht im freien Zustande in ihr Anhydrid, das Saccharin: $C^6H^{10}O^5$, über. Zur Darstellung des Saccharins versetzt man eine Lösung von 1 kg invertirten Rohrzucker in 9 Liter Wasser mit 100 g gepulvertem $Ca(OH)^2$ und nach 14 Tagen nochmals mit 400 g $Ca(OH)^2$. Hierauf lässt man die Mischung gut verschlossen, unter zeitweiligem Umschütteln, so lange stehen, bis dieselbe Fehling'sche Kupferlösung nur noch schwach reducirt (ein bis zwei Monate). Dann wird filtrirt, das Filtrat mit CO^2 behandelt und der Rest des gelösten Kalks durch Oxalsäure gefällt. Die Lösung wird hierauf bis zum dünnen Syrup eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die Krystalle sind zu pressen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Ausbeute 10 Proc. Auch durch längeres Kochen von Invertzucker mit Kalkmilch wird Saccharin gebildet.

Farblose, rhombische, bitter schmeckende Prismen, die sich in 7 bis 8 Thln. Wasser lösen. Schmelzpunkt 161° C. Fast ohne Zersetzung flüchtig. Liefert mit Basen die Salze der Saccharinsäure. Mit HJ und Phosphor auf 200° C. erhitzt, entsteht Methyl-Propyl-Essigsäure (siehe S. 404). Salpetersäure erzeugt Saccharonsäure (siehe unten). Rechtsdrehend.

Isosaccharin: $C^6H^{10}O^5$, entsteht aus Milchzucker und Maltose durch Einwirkung von $Ca(OH)^2$, entsprechend dem Saccharin aus Invertzucker. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das schwer lösliche isosaccharinsaure Calcium aus. Das Isosaccharin bildet monokline, leicht lösliche Krystalle. Schmelzpunkt 95° C. Rechtsdrehend. HJ und Phosphor erzeugen Methyl-Propyl-Essigsäure, Salpetersäure erzeugt syrupartige Dioxypropenyltricarbonsäure: $C^3H^3\begin{cases}(OH)^2\\(CO.OH)^3\end{cases}$.

Metasaccharin: $C^6H^{10}O^5$. Metasaccharinsaures Calcium entsteht in kleiner Menge neben isosaccharinsaurem Calcium. Es ist leicht löslich und bleibt daher in der Mutterlauge. Rhombische Tafeln. Schwerer löslich als Isosaccharin. Linksdrehend. Schmelzpunkt 142° C. HJ und Phosphor erzeugen normale Capronsäure, Salpetersäure bildet Trioxyadipinsäure (siehe dort).

Ein weiteres Isomeres der Saccharine ist das Anhydrid $C^6H^{10}O^5$ (Lacton) der im freien Zustande nicht bekannten Isodulcitsäure: $C^6H^{12}O^6$ (Rhamnonsäure). Dieses Isodulcitsäurelacton entsteht bei der Oxydation des Isodulcits mit Brom und Behandlung des Reactionsproductes mit Ag^2O. Feine, bei 150° C. schmelzende Nadeln.

Ueber die Digitalonsäure: $C^7H^{14}O^6$, s. Digitalin, über die Sativinsäure: $C^{18}H^{36}O^6$, s. Leinölsäure.

ε. Einbasische und sechsatomige Säuren:

$$C^nH^{2n}O^7 \text{ oder } C^nH^{2n-4}\begin{cases}(OH)^5\\CO.OH\end{cases}.$$

Dieser Gruppe von Alkoholsäuren gehört die bereits S. 264 beschriebene Mannitsäure: $C^6H^{12}O^7$ oder $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\CO.OH\end{cases}$, sowie die mit ihr isomeren,

in naher Beziehung zu den Zuckerarten (siehe dort) stehenden Säuren, die Gluconsäuren, die Lactonsäuren, die Arabinosecarbonsäuren und die Gulonsäuren von der Formel: $C^6H^{12}O^7$ oder $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\ CO.OH\end{cases}$, an. Die Isomerie dieser Säuren, welche sämmtlich als Pentaoxy-Normalcapronsäuren anzusprechen sind, ist durch stereochemische Verschiedenheiten in der räumlichen Gruppirung der OH-Gruppen bedingt.

Die Rechts-Gluconsäure (Glyconsäure, Dextronsäure, Maltonsäure, Pentaoxycapronsäure) entsteht bei der Oxydation des Traubenzuckers, Rohrzuckers, Dextrins, der Stärke und Maltose, indem man die verdünnte wässerige Lösung derselben mit Chlor oder Brom sättigt, dann Ag^2O bis zur neutralen Reaction zufügt, das gelöste Silber durch H^2S entfernt und die Säure schliesslich in das Calcium- oder Baryumsalz verwandelt. Sie bildet einen farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslichen Syrup. Das Calciumsalz: $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + 2H^2O$, und das Baryumsalz: $(C^6H^{11}O^7)^2Ba + 3H^2O$, der Gluconsäure sind leicht krystallisirbar. Bei längerer Aufbewahrung über H^2SO^4 geht die Gluconsäure zum Theil in ihr Anhydrid über, welches feine, bei 130 bis 135° C. schmelzende, rechtsdrehende Nadeln bildet. Durch Erhitzen mit HJ und Phosphor geht sie in Normal-Capronsäure, mit Salpetersäure in Zuckersäure über.

Eine Links-Gluconsäure entsteht beim Erhitzen von Links-Arabinosecarbonsäureanhydrid mit Chinolin auf 140° C., eine inactive Gluconsäure beim Zusammenbringen gleicher Theile Rechts- und Links-Gluconsäure.

Glycogensäure, welche bei der Oxydation des Glycogens entsteht, ist vielleicht mit Gluconsäure identisch.

Inactive Lactonsäure: $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\ CO.OH\end{cases}$, Galactonsäure, entsteht aus Milchzucker, Lactose und arabischem Gummi wie die Gluconsäure aus Traubenzucker etc. Weisse, zerfliessliche Nadeln. Geht beim Eindampfen der wässerigen Lösung in das bei 122 bis 125° C. schmelzende Anhydrid $C^6H^{10}O^6$ über. Durch Erhitzen mit Pyridin und Wasser wird die inactive Lactonsäure in die linksdrehende Talonsäure: $C^6H^{12}O^7$, verwandelt. Durch HJ und Phosphor geht sie in Normal-Capronsäure, durch HNO^3 in Schleimsäure über.

Links-Arabinosecarbonsäure: $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\ CO.OH\end{cases}$ (Links-Mannonsäure), entsteht aus Arabinose durch Einwirkung concentrirter Blausäure und Salzsäure. Geht leicht in ihr Anhydrid: $C^6H^{10}O^6$, welches glänzende, zwischen 145 bis 150° C. erweichende, linksdrehende Nadeln bildet, über. HJ und amorpher Phosphor erzeugen Normal-Capronsäure, HNO^3 bildet Metazuckersäure.

Eine Rechts-Arabinosecarbonsäure (Rechts-Mannonsäure) entsteht bei der Oxydation der Mannose mit Bromwasser (siehe Gluconsäure); das entsprechende Anhydrid: $C^6H^{10}O^6$, bildet glänzende, bei 149 bis 153° C. schmelzende, rechtsdrehende Nadeln. Das Anhydrid der inactiven Arabinosecarbonsäure entsteht beim Verdunsten der Lösung eines Gemisches der Anhydride der beiden optisch activen Arabinosecarbonsäuren; lange, bei 155° C. schmelzende Prismen.

Rechts-Gulonsäure: $C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\ CO.OH\end{cases}$, entsteht bei der Reduction von Glycuronsäure und von Rechts-Zuckersäure mit Natriumamalgam. Ihr Anhydrid: $C^6H^{10}O^5$, bildet farblose, bei 178 bis 180° C. schmelzende, rechtsdrehende Tafeln oder Prismen. Links-Gulonsäure entsteht durch Einwirkung von concentrirter Blausäure und Salzsäure auf Xylose; das entsprechende Anhydrid:

$C^6H^{10}O^5$, krystallisirt in linksdrehenden, bei 185° C. schmelzenden Prismen. Das Anhydrid der inactiven Gulonsäure wird durch Vereinigung der beiden optisch activen Anhydride gebildet.

Homolog mit vorstehenden einbasischen und sechsatomigen Säuren ist die Isodulcitcarbonsäure: $C^7H^{14}O^7$, die jedoch bei ihrer Abscheidung in ihr, bei 168° C. schmelzendes, rechtsdrehendes Anhydrid: $C^7H^{12}O^6$, übergeht. Durch Einwirkung von concentrirter Blausäure und Salzsäure auf Isodulcit darstellbar.

ζ. Einbasische und siebenatomige Säuren

sind aus Dextrose, Mannose, Lactose und aus Lävulose durch Einwirkung von HCN und HCl erhalten worden:

$$C^6H^{12}O^6 + HCN + 2H^2O + HCl = C^6H^{12}O^5 <^{CO.OH}_{OH} + NH^4Cl.$$

Von diesen Säuren sind Dextrose-, Mannose- und Lactosecarbonsäure als stereoisomere Hexaoxy-Normalheptylsäuren aufzufassen.

α-Dextrosecarbonsäure: $C^7H^{14}O^8$ oder $C^6H^7(OH)^6—CO.OH$, (Glycoheptonsäure), geht beim Eindampfen in ihr bei 145 bis 148° C. schmelzendes, linksdrehendes Lacton $C^7H^{12}O^7$ über. HJ und Phosphor erzeugen Normal-Heptylsäure, Salpetersäure das bei 143° C. schmelzende inactive Lacton der α-Pentaoxypimelinsäure: $C^5H^5(OH)^5(CO.OH)^2$.

Das linksdrehende Lacton der neben α-Dextrosecarbonsäure gebildeten β-Dextrosecarbonsäure schmilzt bei 151 bis 152° C. Salpetersäure führt es in das rechtsdrehende, gegen 177° C. schmelzende Lacton der β-Pentaoxypimelinsäure über.

Mannosecarbonsäure: $C^7H^{14}O^8$ (Mannoheptonsäure), ist als Lacton: $C^7H^{12}O^7$, in einer rechtsdrehenden (aus Links-Mannose), Schmelzpunkt 153 bis 155° C., einer linksdrehenden (aus Rechts-Mannose), Schmelzpunkt 148 bis 150° C. und einer inactiven Modification (aus inactiver Mannose), Schmelzpunkt 85° C. bekannt.

Lactosecarbonsäure: $C^7H^{14}O^8$, schmilzt als solche bei 145° C. Rechtsdrehend.

Lävulosecarbonsäure: $C^7H^{14}O^8$, geht leicht in ein bei 126 bis 130° schmelzendes, rechtsdrehendes Lacton: $C^7H^{12}O^7$, über. HJ und Phosphor erzeugen Methyl-Butylessigsäure: $C^7H^{14}O^2$.

η. Zweibasische und dreiatomige Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^5 \text{ oder } C^nH^{2n-1}\begin{cases} CO.OH \\ OH \\ CO.OH \end{cases}.$$

(Aepfelsäurereihe, Oxydicarbonsäuren.)

Die Säuren der Aepfelsäurereihe sind aufzufassen als die Oxysäuren der Glieder der Oxalsäurereihe (siehe S. 434), von denen sie sich in der empirischen Formel nur durch einen Mehrgehalt eines Atomes Sauerstoff unterscheiden, und aus welchen sie sich auch leicht durch Ersatz eines Wasserstoffatomes des Kohlenwasserstoffrestes durch Hydroxyl: OH, darstellen lassen. Zu letzterem Zwecke verwandelt man die betreffenden zweibasischen Säuren durch Einwirkung von Brom in Monobromsubsti-

tutionsproducte und führt letztere dann durch Kochen mit Kalilauge oder mit feuchtem Silberoxyd in Oxysäuren über, z. B.:

$$\text{a.}\quad C^2H^4\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases} + 2\,Br = C^2H^3Br\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases} + HBr$$

Bernsteinsäure — Monobrombernsteinsäure

$$\text{b.}\quad C^2H^3Br\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases} + KOH = C^2H^3(OH)\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases} + KBr$$

Monobrombernsteinsäure — Aepfelsäure (Oxybernsteinsäure).

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden die zweibasischen und dreiatomigen Säuren wieder in zweibasische Säuren zurückverwandelt, z. B.:

$$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases} + 2\,HJ = C^2H^4\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases} + H^2O + 2\,J$$

Aepfelsäure — Bernsteinsäure.

Die Säuren der Aepfelsäurereihe bilden, soweit sie bis jetzt bekannt sind, feste, krystallisirbare Körper, welche leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether löslich sind. Sie schmelzen ohne Zersetzung, lassen sich jedoch nicht unzersetzt verflüchtigen.

Die Oxydicarbonsäuren, in denen die Hydroxylgruppe in der γ-Stellung zu einer der beiden Carboxylgruppen steht, sind ebensowenig im freien Zustande beständig wie die γ-Oxyfettsäuren (siehe S. 465). Unter Abspaltung von Wasser gehen sie in anhydridartige Verbindungen, die einbasischen Lactonsäuren, über, z. B.:

$$CH^2(OH)-CH<\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CH^2-CO\,.\,OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH^2-CH<\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CH^2-CO\end{matrix}\\ |\qquad\qquad\qquad\quad |\\ O\text{———————}\end{matrix} + H^2O$$

Itamalsäure — Paraconsäure.

Beim Kochen mit Aetzalkalien oder mit Barytwasser liefern die Lactonsäuren wieder die Salze der entsprechenden Oxydicarbonsäuren.

Derartige einbasische Lactonsäuren entstehen direct durch Erhitzen gleicher Molecüle eines Aldehyds, bernsteinsauren Natriums und Essigsäureanhydrids auf 100 bis 120° C., z. B.

$$CH^3-COH + \begin{matrix}CH^2-CO\,.\,OH\\|\\CH^2-CO\,.\,OH\end{matrix} = H^2O + \begin{matrix}CH^3-CH-CH<\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CH^2-CO\end{matrix}\\ |\qquad\qquad\qquad\quad |\\ O\text{———————}\end{matrix}$$

Acetaldehyd — Bernsteinsäure — Methyl-Paraconsäure.

Aehnlich wie mit Bernsteinsäure reagiren die Aldehyde auch mit Brenzweinsäure. Die aus der Bernsteinsäure erhaltenen Lactonsäuren liefern bei der trockenen Destillation, unter Abspaltung von CO^2, neben geringen Mengen von Lactonen und ungesättigten zweibasischen Säuren, Säuren der Acrylsäurereihe, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3-CH-CH<\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CH^2-CO\end{matrix}\\ |\qquad\qquad\qquad\quad |\\ O\text{———————}\end{matrix} = CO^2 + CH^3-CH=CH-CH^2-CO.OH$$

Methylparaconsäure — Aethylidenpropionsäure.

Zu den Säuren der Aepfelsäurereihe gehören:

Tartronsäure, $C^3H^4O^5$ oder $CH(OH)\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases}$

Aepfelsäuren, $C^4H^6O^5$ oder $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$,

Oxypyroweinsäuren, $C^5H^8O^5$ „ $C^3H^5(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$,

etc.

Agaricinsäure, $C^{16}H^{30}O^5$ „ $C^{14}H^{27}(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$

Tartronsäure: $CH(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$ (Oxymalonsäure), entsteht bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobrommalonsäure; durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Mesoxalsäure: $CO\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + H^2O$; beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Dinitroweinsäure (siehe dort); bei der Oxydation des Traubenzuckers durch alkalische Kupferlösung; bei der Oxydation des Glycerins mit HNO^3 oder $K^2Mn^2O^8$ (in sehr geringer Menge); bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff und Salzsäure auf Glyoxalsäure.

Zur Darstellung der Tartronsäure trägt man a) 20 g Dinitroweinsäure in 60 ccm heissen Alkohols von 0,925 specif. Gewicht. Nach beendeter Gasentwickelung lässt man erkalten, presst die ausgeschiedenen Krystalle zwischen Papier und krystallisirt sie aus Wasser um. b) Man trägt ein Molecül Trichlormilchsäureäther [durch Lösen von Chloralcyanhydrat (s. S. 296) in $\frac{1}{3}$ Thl. Alkohol, Sättigen der heissen Lösung mit HCl-Gas und Mischen mit dem vierfachen Volum kalten Wassers darstellbar] in 10 procentige, auf 60 bis 70° C. erwärmte Natronlauge (etwas weniger als 5 Mol. NaOH enthaltend), lässt kurze Zeit stehen, säuert mit Essigsäure an und fällt die noch warme Lösung mit Chlorbaryum. Das abgeschiedene tartronsaure Baryum ist nach dem Erkalten abzufiltriren, auszuwaschen und mit einer berechneten Menge H^2SO^4 zu zerlegen.

Die Tartronsäure bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Prismen, die bei 185° schmelzen und bei höherer Temperatur in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Glycolid (siehe S. 465) zerfallen. Das tartronsaure Calcium: $C^3H^2CaO^5$, und das tartronsaure Baryum: $C^3H^2BaO^5 + 2H^2O$, sind in Wasser schwer löslich.

Aepfelsäuren: $C^4H^6O^5$ oder $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Von den drei der Theorie nach möglichen, structurisomeren Aepfelsäuren:

$CH^2-CO.OH$ $\vert$ $CH(OH)-CO.OH$	$CH^3-C(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$CH^2(OH)-CH\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Oxybernsteinsäure, gewöhnl. Aepfelsäure	Oxyisobernsteinsäuren, α-Isoäpfelsäure	β-Isoäpfelsäure

sind bis jetzt nur zwei genauer bekannt, die gewöhnliche Aepfelsäure, meist schlechtweg Aepfelsäure genannt, und die α-Isoäpfelsäure.

Von der Aepfelsäure sind jedoch drei Modificationen bekannt, zwei optisch active und eine optisch inactive. Diese drei Modificationen der Aepfelsäure haben die gleiche Constitution; sie sind sämmtlich als Oxybernsteinsäuren aufzufassen; ihre Verschiedenheit in optischer Beziehung ist daher nur auf physikalische Isomerie zurückzuführen (s. S. 53).

I. Aepfelsäuren: $C^4H^6O^5$ oder $\begin{array}{l} CH^2{-}CO.OH \\ | \\ CH(OH){-}CO.OH \end{array}$.

Moleculargewicht: 134.

(In 100 Theilen, C: 35,82; H: 4,48; O: 59,70.)

1. Links-Apfelsäure.

Syn.: *Acidum malicum*, gewöhnliche Aepfelsäure, Links-Oxybernsteinsäure.

Geschichtliches. Die Aepfelsäure ist zuerst von Scheele (1785) im nicht ganz reinen Zustande aus den unreifen Aepfeln dargestellt, jedoch, nachdem ihre Individualität wiederholt bestritten war, erst von Liebig (1833) analysirt und näher untersucht worden.

Vorkommen. Die Aepfelsäure ist eine der am meisten in der Natur vorkommenden Pflanzensäuren*). Sie findet sich theils frei, theils gebunden an Kalium, Calcium, Magnesium und an organische Basen, sowohl in der Wurzel, als auch in dem Stengel, den Blättern, den Blüthen und den Früchten zahlreicher Pflanzen. Ziemlich reichlich findet sich die Aepfelsäure in den meisten essbaren Früchten, z. B. den sauren Aepfeln, den unreifen Trauben, den Pflaumen, den Kirschen, den Quitten, den Erd-, Stachel-, Johannis- und Himbeeren, ferner in den unreifen Vogelbeeren (Beeren von *Sorbus aucuparia*), den Beeren von *Rhus glabrum*, den Beeren von *Berberis vulgaris* (besonders rein, bis zu 6 Procent), im Tabak, in den Sempervivumarten und anderen Crassulaceen. Besonders reich an Aepfelsäure soll der Saft der australischen Johannisbeere, *Leptomeria acida* (bis 40 Proc.) sein.

Auch im thierischen Organismus scheint Aepfelsäure vorzukommen, wenigstens soll der nordamerikanische Rosenkäfer *Melolontha subspinosus* bis 7 Proc. freie Aepfelsäure enthalten, ferner soll sich dieselbe auch in den Waschwässern der Schafwollen finden.

Darstellung. Am bequemsten stellt man die Aepfelsäure aus dem Safte der unreifen Vogelbeeren dar. Zu diesem Zwecke fügt man zu dem aufgekochten und geklärten Safte derselben eine zur völligen Neutralisation unzureichende Menge Kalkmilch und kocht damit längere Zeit. Sobald der sich ausscheidende, krystallinische Niederschlag von neutralem äpfelsauren Calcium: $C^4H^4CaO^5 + H^2O$, sich nicht mehr vermehrt, sammelt man ihn, wäscht ihn mit wenig Wasser nach, presst ihn ab und löst ihn alsdann in heisser, verdünnter Salpetersäure (1 : 10). Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich saures äpfelsaures Calcium: $(C^4H^5O^5)^2Ca + 6H^2O$, in schwer löslichen, durchsichtigen Krystallen aus, welche leicht durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser zu reinigen sind. Um hieraus die freie Säure darzustellen, löst man die Krystalle abermals in kochendem Wasser, fällt die Lösung mit Bleiacetat, sammelt das abgeschiedene, in Wasser unlösliche äpfelsaure Blei: $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$,

*) Es ist jedoch vorläufig noch nicht bewiesen, dass die natürlich vorkommenden Aepfelsäuren sämmtlich mit der gewöhnlichen Links-Oxybernsteinsäure identisch sind. In den Crassulaceen scheinen verschiedene Aepfelsäuren vorzukommen.

suspendirt es, nach dem Auswaschen, in Wasser, zerlegt es durch Schwefelwasserstoff und verdunstet schliesslich die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung.

Eigenschaften. Die Aepfelsäure krystallisirt nur schwierig und bildet dann meist blumenkohlartige, stark sauer reagirende und sauer schmeckende, an feuchter Luft zerfliessende Krystallaggregate, welche leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether löslich sind. Die verdünnte wässerige Lösung der natürlich vorkommenden Aepfelsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Concentrirtere Aepfelsäurelösungen zeigen ein schwächeres Rotationsvermögen als verdünntere. Bei einem Säuregehalte von circa 34 Proc. verschwindet das Drehungsvermögen der Aepfelsäurelösung sogar ganz, um bei noch grösserer Concentration in zunehmende Rechtsdrehung überzugehen. Auch Essigsäure und besonders Mineralsäuren beeinflussen das Drehungsvermögen der Aepfelsäure in bedeutender Weise. Ziemlich unabhängig von der Concentration ist das Drehungsvermögen der Aepfelsäure nur in Acetonlösung: $\alpha_D = -5{,}7^0$. Die Salze der Aepfelsäure zeigen, je nach der Concentration der Lösung, bald eine Drehung nach links, bald nach rechts.

Erhitzt, schmilzt die Aepfelsäure bei 100° C., bei 150° geht sie unter Abspaltung von Wasser in Fumarsäure: $C^4H^4O^4$ oder $\begin{matrix} CH-CO.OH \\ \| \\ CH-CO.OH \end{matrix}$, über:

$$C^2H^3(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} = H^2O + C^2H^2\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}.$$

Die Fumarsäure kommt im Pflanzenreiche ebenfalls ziemlich verbreitet vor, so z. B. in *Fumaria officinalis*, in den Corydalisarten, in *Glaucium luteum*, im isländischen Moos und in mehreren Pilzen. Künstlich kann dieselbe auf verschiedene Weise gewonnen werden, z. B.: beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure (s. S. 451) mit Kalihydrat; beim Erhitzen von Monobrombernsteinsäure auf 165° C.; beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Jodkaliumlösung und Kupfer auf 150° C.; durch Einwirkung von KCN in alkoholischer Lösung auf Acetylendijodid: $C^2H^2J^2$, und Kochen dieses Reactionsproductes mit Kalilauge; durch Kochen von Dichloressigsäure mit malonsaurem Silber und wenig Wasser. Die Fumarsäure bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 200) Prismen, welche gegen 200° C. theilweise unzersetzt schmelzen und sublimiren, zum grössten Theil aber zerfallen in Wasser und Maleinsäureanhydrid: $C^4H^2O^3$ oder $C^2H^2\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!\!>O$, eine farblose, bei 57° C. schmelzende und bei 196° C. siedende Krystallmasse. Rauchende Bromwasserstoffsäure führt sie bei 100° C. in Monobrombernsteinsäure: $C^4H^5BrO^6$ (Schmelzp. 160° C.) über. Durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° C. wird schwer lösliche Dibrombernsteinsäure: $C^4H^4Br^2O^6$, gebildet. $K^2Mn^2O^8$ führt die Fumarsäure in Traubensäure über.

Erhitzt man die Aepfelsäure rasch auf 180° C., so kommt sie ins Sieden und es destillirt Wasser, Maleinsäure: $C^4H^4O^4$, und Maleinsäureanhydrid: $C^4H^2O^3$, über, während als Rückstand Fumarsäure: $C^4H^4O^4$, verbleibt.

Die Maleinsäure: $C^4H^4O^4$ oder $\begin{matrix} CH-CO.OH \\ \parallel \\ CH-CO.OH \end{matrix}$, ist isomer (vgl. S. 57) mit der Fumarsäure. Sie wird künstlich erhalten beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung von Dichloressigsäureäther und Kochen des Reactionsproductes mit Barytwasser. Die Maleinsäure krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser leicht löslichen, bei 130° C. schmelzenden Blättchen, die bei 160° C. in Wasser und Maleinsäureanhydrid: $C^4H^2O^3$ oder $C^2H^2\left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$ (siehe oben), zerfallen. Bei längerem Schmelzen und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure geht die Maleinsäure in die isomere Fumarsäure über. Durch Erhitzen mit Wasser auf 130° C. wird sie in Fumarsäure und in inactive Aepfelsäure verwandelt. Brom erzeugt, bei Gegenwart von Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur Isodibrombernsteinsäure: $C^4H^4Br^2O^6$ (Schmelzp. 160° C.) und Fumarsäure. $K^2Mn^2O^8$ führt die Maleinsäure in inactive Weinsäure über.

Nascirender Wasserstoff verwandelt die Fumarsäure und Maleinsäure in gewöhnliche Bernsteinsäure. Die Salze beider Säuren liefern bei der Elektrolyse Acetylen: C^2H^2 (siehe S. 130).

Durch concentrirte Schwefelsäure erleidet die Aepfelsäure beim Erwärmen, unter Schwärzung und Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Essigsäuredämpfen, eine Zersetzung. Erhitzt man die Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzink nur bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwickelung, so entsteht Cumalinsäure: $C^5H^3O^2—CO.OH$. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Theil der Säure ab, der Rest kann durch Aether ausgeschüttelt werden. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 206° C. schmelzende Prismen.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Aepfelsäure bei 135° C. in CO, CO^2 und Acetaldehyd: C^2H^4O, gespalten. Salpetersäure führt die Aepfelsäure in der Wärme im Wesentlichen in Oxalsäure über. Bei vorsichtiger Oxydation mittelst Chromsäure wird die Aepfelsäure in Malonsäure (s. S. 446) verwandelt.

Bei längerem Kochen mit starker Salzsäure geht die Aepfelsäure in Fumarsäure, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Monobrombernsteinsäure: $C^2H^3Br(CO.OH)^2$ (siehe oben), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure: $C^2H^4(CO.OH)^2$, über. Brom zerlegt die Aepfelsäure in Bromoform: $CHBr^3$, und Kohlensäureanhydrid.

Schmelzendes Aetzkali spaltet die Aepfelsäure unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Oxalsäure; Fäulnissfermente in Essigsäure, Kohlensäure und Bernsteinsäure (siehe S. 449).

Erkennung. Die Aepfelsäure zeichnet sich nicht durch besonders scharfe Reactionen aus. Die freie Säure kennzeichnet sich zunächst einestheils durch ihre schwierige Krystallisirbarkeit, anderntheils durch ihre leichte Umwandlung beim Erhitzen auf 150° C. (vergl. oben) in die schwer lösliche, gut krystallisirende Fumarsäure. Kalkwasser und Gypswasser verursachen weder in der Lösung der freien, noch in der gebundenen Aepfelsäure einen Niederschlag. Auch beim Kochen bleiben die Mischungen klar. Chlorcalcium, im Ueberschusse zugesetzt, bewirkt in der Lösung der freien Aepfelsäure keinen Niederschlag; auch nach dem Sättigen mit Ammoniak erfolgt keine Abscheidung von äpfelsaurem Calcium. Letztere tritt erst dann ein, wenn man die Mischung kocht, bezüglich sie durch Kochen concentrirt. Das auf diese Weise abge-

schiedene äpfelsaure Calcium, in sehr wenig Salzsäure gelöst, scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Kochen der Mischung wieder aus, nicht aber, wenn viel Salzsäure zur Lösung verwendet wurde. Im letzteren Falle findet die Abscheidung erst auf Zusatz des zwei- bis dreifachen Volums Alkohol statt.

Bleiacetat fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und der äpfelsauren Salze äpfelsaures Blei: $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$, als weissen, nach einigen Stunden krystallinisch werdenden Niederschlag. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so löst sich ein Theil desselben auf, um sich beim Erkalten in Nadeln wieder abzuscheiden, ein anderer Theil davon schmilzt harzartig zusammen. In freier Aepfelsäure, Essigsäure und auch in Ammoniak ist das äpfelsaure Blei etwas löslich. Die Fällung von Eisenhydroxyd und von anderen Metallhydroxyden durch Alkalien wird durch die Gegenwart von Aepfelsäure verhindert.

Exacte quantitative Bestimmungsmethoden der Aepfelsäure fehlen zur Zeit.

Specifisches Gewicht der Aepfelsäurelösung bei 20° C. nach G. Schneider:

Proc. $C^4H^6O^5$:	8,4	16,65	29,06	36,66	46,47	59,98	70,12
Specif. Gewicht:	1,0344	1,0676	1,1269	1,1705	1,2239	1,2854	1,3448

Aepfelsaure Salze, Malate.

Die Aepfelsäure liefert vermöge ihrer Zweibasicität zwei Reihen von Salzen — Malaten —, saure und neutrale, je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome der vorhandenen zwei Carboxylgruppen durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$$C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} \qquad C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases} \qquad C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases}$$

Aepfelsäure — Saures Kaliummalat — Neutrales Kaliummalat.

Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe: OH, kann, wie in allen Alkoholsäuren (vergl. S. 463), nicht auf dem Wege der Salzbildung durch Metall ersetzt werden.

Die Alkalisalze der Aepfelsäure sind in Wasser leicht, die meisten Salze der übrigen Metalle schwer löslich. Die Mehrzahl der äpfelsauren Salze geht gegen 200°, unter Abgabe von Wasser, in fumarsaure Salze über.

Die neutralen Alkalisalze der Aepfelsäure krystallisiren nur schwierig, dagegen sind die sauren Salze luftbeständig und leicht krystallisirbar. Besonders gut, und zwar in rhombischen Säulen, krystallisirt das saure Ammoniummalat: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.O(NH^4)\\CO.OH\end{cases}$. Es löst sich in Wasser 1 : 3, kaum in Alkohol.

Das Calciummalat: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.O\\CO.O\end{cases}>Ca$, bildet mit 2 Mol. Krystallwasser leicht lösliche, glänzende Krystallblätter. Bei längerem Kochen der Lösung dieses Salzes scheidet sich ein körniges, fast unlösliches Salz ab, welches nur ein Molecül Krystallwasser enthält. Das saure Calciummalat: $\left[C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 6H^2O$ (siehe Darstellung der Aepfelsäure), bildet grosse, durchsichtige, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 78), rhombische Octaëder.

Baryummalat: $C^4H^4BaO^5 + H^2O$, bildet leicht lösliche Blättchen, deren wässerige Lösung beim Eindampfen wasserfreies Salz als schweres Pulver abscheidet.

Ueber Bleimalat: $C^4H^4PbO^5 + 3H^2O$, siehe Erkennung der Aepfelsäure.

Magnesiummalat: $C^4H^4MgO^5 + 5H^2O$, krystallisirt in rhombischen Säulen; Zinkmalat: $C^4H^4ZnO^5 + 3H^2O$, in vierseitigen Säulen.

Eisenoxydmalat: $(C^4H^4O^5)^3Fe^2$, bildet eine braune, gummiartige, in Wasser und in Alkohol lösliche Masse.

Kupfermalat: $C^4H^4CuO^5 + H^2O$, bildet eine amorphe, in Wasser lösliche, grüne Masse; Silbermalat: $C^4H^4Ag^2O^5$, ein weisses, körniges, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.

Extractum ferri pomatum.
(*Ferrum malicum.*)

Darstellung. Der aus 50 Theilen saurer Aepfel durch Auspressen gewonnene Saft werde nach dem Coliren mit einem Theile Eisenpulver versetzt und im Wasserbade so lange gelinde erwärmt, als noch eine Entwickelung von Wasserstoff stattfindet. Nach dem Absetzen ist alsdann die erzielte Lösung zu filtriren und zur Consistenz eines dickeren Extractes einzudampfen.

Das *Extractum ferri pomatum* bildet eine grünlich-schwarze Masse, welche ausser dem Zucker und den Extractivstoffen, die in den sauern Aepfeln vorhanden sind, im Wesentlichen das Eisenoxydsalz der Aepfelsäure, neben wechselnden Mengen der Eisenoxydsalze der Gerbsäure — daher die grünlich-schwarze Farbe —, der Essigsäure, Milchsäure und auch Bernsteinsäure (namentlich, wenn der Aepfelsaft etwas in Gährung übergegangen ist), enthält. Die anfänglich gebildeten Eisenoxydulsalze gehen während des Eindampfens grösstentheils in Oxydsalze über. Die krystallinischen Massen, welche sich bisweilen in altem *Extractum ferri pomatum* finden, bestehen meist aus Eisenoxydsuccinat.

Zur Bestimmung des zwischen 5 und 8 Proc. schwankenden Eisengehaltes verkohle man 5 g des zu prüfenden Extractes, ziehe die Masse alsdann mit heisser Salzsäure aus und bestimme in der so erzielten, filtrirten Lösung das Eisen, wie im I. anorgan. Theile, S. 749 angegeben ist.

2. Rechts-Aepfelsäure.

Rechtsdrehende Aepfelsäure wird gebildet durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Asparagin und auf Asparaginsäure (s. S. 455), sowie durch vorsichtige Reduction der Rechts-Weinsäure mit Jodwasserstoff. Die Rechts-Aepfelsäure ist der gewöhnlichen Links-Aepfelsäure in ihren Eigenschaften sehr ähnlich; in verdünnten Lösungen lenkt dieselbe den polarisirten Lichtstrahl jedoch ebenso stark nach rechts ab, wie die Links-Aepfelsäure nach links.

3. Optisch inactive Aepfelsäure.

Die optisch inactive Aepfelsäure wird gebildet bei der Einwirkung von Kalilauge oder von feuchtem Silberoxyd auf Monobrombernsteinsäure (siehe oben), bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf optisch inactive Asparaginsäure, durch Reduction des Oxalessigäthers (s. S. 502) mit Natriumamalgam, beim Erhitzen von Traubensäure mit Jodwasserstoffsäure und bei lang andauerndem Erhitzen von Fumarsäure oder Maleinsäure mit Natronlauge auf 100° C., oder mit Wasser auf 200° C.

Die optisch inactive Aepfelsäure krystallisirt etwas leichter als die gewöhnliche, optisch active Aepfelsäure. Sie ist auch weniger zerfliesslich als

letztere, schmilzt erst bei 133° C. und geht erst bei 190 bis 200° in Fumarsäure über. Die Salze der inactiven Aepfelsäure haben grosse Aehnlichkeit mit denen der activen Säure. Ihre Lösung dreht jedoch den polarisirten Lichtstrahl nicht, und es fehlen an den Krystallen die hemiedrischen Flächen, welche die Salze der activen Säure kennzeichnen. Die aus Traubensäure, Fumarsäure und Maleinsäure erhaltene inactive Aepfelsäure kann durch Ueberführung in Cinchoninsalze in Rechts- und Links-Aepfelsäure zerlegt werden.

II. α-Isoäpfelsäure: $C^4H^6O^5$ oder $CH^3{-}C(OH){<}{CO.OH \atop CO.OH}$, (Methyltartronsäure) wird gebildet bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Monobromisobernsteinsäure: $CH^3{-}CBr{<}{CO.OH \atop CO.OH}$, sowie beim Kochen von Diacetyldicyanid: $[CH^3{-}CO.CN]^2$, welches bei der Einwirkung von Cyankalium auf Acetylchlorid in ätherischer Lösung gebildet wird, mit Salzsäure. Die α-Isoäpfelsäure schmilzt und zersetzt sich bei 140° C. in Kohlensäureanhydrid und Aethylidenmilchsäure.

III. β-Isoäpfelsäure: $C^4H^6O^5$ oder $CH^2(OH){-}CH{<}{CO.OH \atop CO.OH}$, ist bisher nur wenig bekannt. Ihr Aethyläther findet sich unter den Einwirkungsproducten von Methylenjodid auf Malonsäureäther und Natriumäthylat. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° C. soll derselbe in Jodäthyl und β-Oxyisobernsteinsäure (β-Isoäpfelsäure) übergehen.

Oxypyroweinsäuren: $C^5H^8O^5$ oder $C^3H^5(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Von den Oxypyroweinsäuren sind acht Isomere bekannt, welche als

α-Oxyglutarsäure: $CH^2{<}{CH(OH){-}CO.OH \atop CH^2{-}CO.OH}$;

β-Oxyglutarsäure: $CH(OH){<}{CH^2{-}CO.OH \atop CH^2{-}CO.OH}$ (Schmelzp. 95° C.);

α-Methyläpfelsäure (Citramalsäure): $CH^3{-}C(OH){<}{CO.OH \atop CH^2{-}CO.OH}$ (Schmelzp. 119° C.);

β-Methyläpfelsäure: $CH^3{-}CH{<}{CO.OH \atop CH(OH){-}CO.OH}$ (Schmelzp. 119 bis 120° C.);

Itamalsäure: $CH^2(OH){-}CH{<}{CO.OH \atop CH^2{-}CO.OH}$, ist als γ-Oxysäure nicht frei bekannt (s. S. 491); ihr Lacton, die Paraconsäure schmilzt bei 57 bis 58° C.;

β-Oxäthylmalonsäure: $CH^3{-}CH(OH){-}CH{<}{CO.OH \atop CO.OH}$, syrupartig;

γ-Oxyäthylmalonsäure: $CH^2(OH){-}CH^2{-}CH{<}{CO.OH \atop CO.OH}$, (als γ-Oxysäure nicht frei bekannt, sondern nur in Gestalt ihrer Salze und ihres syrupartigen Lactons); und

Aethyltartronsäure: $C^2H^5{-}C(OH){<}{CO.OH \atop CO.OH}$ (Schmelzp. 98° C.), bezeichnet werden.

Die α-Oxyglutarsäure findet sich in der Rübenzuckermelasse; sie entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glutaminsäure (s. S. 457). Sie krystallisirt nur schwierig, und schmilzt zwischen 72 und 73° C. Die α-Methyläpfelsäure entsteht bei der Oxydation der Isovaleriansäure mit HNO^3.

Adipimalsäure: $C^4H^7(OH) < \begin{smallmatrix} CO.OH \\ CO.OH \end{smallmatrix}$, entsteht als leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Masse beim Kochen von Monobromadipinsäure mit Kalilauge. Die mit der Adipimalsäure isomere Isoarabinsäure entsteht als syrupartige Masse bei längerem Erhitzen von Weinsäurelösung mit Eisenvitriol im Wasserbade.

Zur Gruppe der Aepfelsäure gehören, bezüglich sind als Lactonsäuren (vergl. S. 491) aufzufassen, die Diaterebinsäure: $C^7H^{12}O^5$, und die Diaterpenylsäure: $C^8H^{14}O^5$, sowie die Terebinsäure: $C^7H^{10}O^4$, und Terpenylsäure: $C^8H^{12}O^4$.

Diaterebinsäure: $C^7H^{12}O^5$ oder $C^5H^9(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$, ist nur in ihren Salzen bekannt, welche beim Kochen der Terebinsäure mit starken Basen entstehen. Scheidet man die Diaterebinsäure aus ihren Salzen ab, so geht sie unter Abspaltung von Wasser in ihr lactidartiges Anhydrid, die einbasische Lactonsäure, die Terebinsäure: $C^7H^{10}O^4$, über.

Die Terebinsäure: $C^7H^{10}O^4$ oder $C^5H^9\begin{cases} CO > \\ O \\ CO.OH \end{cases}$, entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure. Zur Darstellung lässt man einen Theil Terpentinöl langsam in acht bis neun Theile Salpetersäure von 1,16 bis 1,18 specif. Gewicht, welche in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte erwärmt werden, fliessen und erhitzt, bis die Entwickelung rother Dämpfe nahezu nachgelassen hat. Hierauf verdampft man in einer Schale bis zur Syrupconsistenz und oxydirt den Rückstand zunächst mit concentrirter Salpetersäure, schliesslich unter Zusatz von rauchender Salpetersäure. Alsdann verdünnt man mit viel heissem Wasser, filtrirt von dem im Wesentlichen aus Terephtalsäure bestehenden Niederschlag ab und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Sie bildet glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 100) Prismen, welche bei 174° C. schmelzen. In kaltem Alkohol und in Aether ist sie wenig löslich. Sie sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Bei wiederholter Destillation zerfällt die Terebinsäure in CO^2, Brenzterebinsäure (siehe dort), das Lacton der γ-Oxyisocapronsäure: $C^6H^{10}O^2$ (farblose, bei 207° siedende Flüssigkeit) und wenig Teraconsäure: $C^7H^{10}O^4$ (Schmelzpunkt 162° C.). Mit concentrirtem Barytwasser auf 150 bis 170° C. erhitzt, zerfällt sie in Aceton und Bernsteinsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° C. wird die Terebinsäure glatt in CO^2 und Brenzterebinsäure: $C^6H^{10}O^2$, gespalten. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° C. erhitzt, geht sie in CO^2 und Isobutylessigsäure: $(CH^3)^2 : CH—CH^2—CH^2—CO.OH$, über.

Diaterpenylsäure: $C^8H^{14}O^5$ oder $C^6H^{11}(OH)\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$, ist nicht im freien Zustande bekannt. Ihr Baryumsalz entsteht beim Kochen von Terpenylsäure: $C^8H^{12}O^4$, dem lactidartigen Anhydride derselben, mit Barytwasser.

Terpenylsäure: $C^8H^{12}O^4 + H^2O$, entsteht beim längeren Kochen von 1 Thl. Terpentinöl mit 8 Thln. Kaliumdichromat und 12 Thln. Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, am Rückflusskühler, bis die Mischung rein grün geworden ist. Nach dem Coliren kocht man die Lösung noch einige Zeit in einer Schale, um die Hauptmenge der Essigsäure zu entfernen und schüttelt sie dann nach dem Erkalten mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung noch einige Zeit gekocht und bis zum dünnen Syrup eingedampft. Die

nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abpressen und Trocknen wiederholt mit Aether extrahirt, wobei Terebinsäure ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangene Terpenylsäure ist, nach dem Verjagen des Aethers, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von noch beigemengter Terebinsäure zu befreien. Sie krystallisirt in farblosen, triklinen Krystallen, welche ein Molecül Krystallwasser enthalten. Sie schmilzt, nach Abgabe des Krystallwassers, durch Trocknen über Schwefelsäure, bei 90° C.

Eine Oxyterpenylsäure: $C^8H^{12}O^5$, entsteht bei der Oxydation des Carvols mit Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Farblose, bei 190 bis 192° C. schmelzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform fast unlöslich sind.

Oxykorksäure: $C^6H^{11}(OH)(CO.OH)^2$, durch Einwirkung von Natronlauge auf Monobromkorksäure gebildet, scheidet sich aus Aether in Krystallwarzen aus, die bei 110 bis 112° C. schmelzen.

Agaricinsäure:

$$C^{16}H^{30}O^5 + H^2O \text{ oder } C^{14}H^{27}(OH)<^{CO.OH}_{CO.OH} + H^2O.$$

(Agaricin, Laricin.)

Agaricinsäure findet sich zu 14 bis 16 Proc. im Lärchenschwamm, *Polyporus officinalis*. Zur Darstellung wird der zerkleinerte Lärchenschwamm zweimal mit Alkohol von 90 Proc. heiss extrahirt, die Auszüge heiss filtrirt und der Alkohol soweit abdestillirt, bis der Rückstand so viel wiegt, wie der angewendete Lärchenschwamm. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Massen werden abgepresst, mit der zehnfachen Menge Alkohol von 60 Proc. erhitzt und heiss von den ungelöst bleibenden weissen Harzen abfiltrirt. Hierauf verdunstet man das Filtrat und krystallisirt den Rückstand so oft aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure um, bis er sich klar in kaltem Salmiakgeist löst.

Zur Beseitigung geringer Mengen von amorphen Körpern löst man die Agaricinsäure in heissem Alkohol von 30 Proc., lässt unter Umschwenken auf etwa 50° C. erkalten und colirt dann die ausgeschiedenen Krystalle rasch ab. Die amorphen Körper scheiden sich dann aus dem Filtrate aus.

Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol von 30 Proc.) oder Prismen (aus absolutem Alkohol), die bei 138 bis 139° C. schmelzen. Bei 15° C. löst sich die Agaricinsäure in 126 Thln. Alkohol von 90 Proc. In der Wärme wird sie von Alkohol, Eisessig und Terpentinöl leicht gelöst. Chloroform, Benzol und kaltes Wasser lösen nur sehr wenig. Beim Kochen mit Wasser quillt sie zunächst gallertartig auf, um sich dann zu einer sauer reagirenden, stark schäumenden Flüssigkeit zu lösen. Beim Schmelzen geht sie zum Theil in ihr Anhydrid: $C^{16}H^{28}O^4$ über. Mit rauchender Salpetersäure oxydirt, entsteht Bernsteinsäure, Essigsäure und anscheinend Buttersäure. Die neutralen Alkalisalze der Agaricinsäure sind leicht löslich in Wasser, die der anderen Metalle meist unlöslich. Die Agaricinsäure findet gegen Nachtschweiss arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit der käuflichen Agaricinsäure, welche meist nur ein weisses, krystallinisches Pulver bildet, ergiebt sich durch die Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt und die im Vorstehenden angegebenen Löslichkeitsverhältnisse.

ϑ. Zweibasische und vieratomige Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^6 \text{ oder } C^nH^{2n-2}\begin{cases}CO.OH\\OH\\OH\\CO.OH\end{cases}.$$

(Weinsäurereihe, Dioxydicarbonsäuren.)

Die Säuren der Weinsäurereihe sind aufzufassen als die Dioxysäuren der Glieder der Oxalsäurereihe (s. S. 434). Sie unterscheiden sich von letzteren in ihren empirischen Formeln durch einen Mehrgehalt an zwei Atomen Sauerstoff, und lassen sich daher auch durch Ersatz zweier Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffrestes durch Hydroxyl: OH, daraus darstellen. Zu diesem Zwecke verwandelt man die betreffenden zweibasischen Säuren durch Einwirkung von überschüssigem Brom in Dibromsubstitutionsproducte und führt letztere durch Kochen mit Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd in Dioxysäuren über, z. B.:

$$\text{a)}\quad \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} + 4Br = \underset{\text{Dibrombernsteinsäure.}}{C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} + 2HBr$$

$$\text{b)}\quad \underset{\text{Dibrombernsteinsäure}}{C^2H^2Br^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} + 2KOH = \underset{\text{Weinsäure (Dioxybernsteinsäure).}}{C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} + 2KBr$$

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure findet eine Rückverwandelung der zweibasischen und vieratomigen Säuren in die entsprechenden zweibasischen Säuren statt, z. B.:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} + 4HJ = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}} + 4J + 2H^2O.$$

Ausser der Weinsäure, dem wichtigsten Vertreter der Reihe der zweibasischen und vieratomigen Säuren, sind nur wenige Glieder dieser Säurereihe bekannt.

Dioxymalonsäure: $C^3H^4O^6$ oder $C(OH)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Mesoxalsäure), wird gebildet durch Kochen von Dibrommalonsäure: $CBr^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, mit feuchtem Silberoxyd; durch Kochen der Harnsäurederivate Alloxan und Alloxansäure mit Barytwasser, sowie durch Oxydation von Amidomalonsäure (siehe S. 447) mit Jod in wässeriger Jodkaliumlösung.

Die Dioxymalonsäure krystallisirt in farblosen, zerfliesslichen, bei 115° C. schmelzenden Prismen. Bei stärkerem Erhitzen, sowie bei anhaltendem Kochen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in CO^2 und Glyoxalsäure. Durch Reduction (Natriumamalgam) geht die Dioxymalonsäure in Tartronsäure über.

Bei einigen Reactionen verhält sich die Mesoxalsäure wie eine Ketonsäure (siehe S. 467), so dass ihr hiernach die Formel $CO{<}^{CO.OH}_{CO.OH} + H^2O$

zukommen würde *). Sie verbindet sich, ähnlich wie die Ketone, z. B. mit sauren schwefligsauren Alkalien, liefert mit Hydroxylamin Isonitrosomalonsäure (siehe S. 447) und mit Phenylhydrazin das bei 163 bis 164° C. schmelzende Hydrazon: $C^6H^5 . NH—N=C(CO . OH)^2$.

Weinsäure.

$$C^4H^6O^6 \text{ oder } \begin{array}{l} CH(OH)—CO.OH \\ | \\ CH(OH)—CO.OH \end{array} \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$$

(Dioxybernsteinsäure.)

Moleculargewicht: 150.

(In 100 Theilen, C: 32,0; H: 4,0; O: 64,0.)

Die Weinsäure tritt in verschiedenen Modificationen auf, denen jedoch sämmtlich die gleiche, durch obige Formel ausgedrückte Structur zukommt, da die einzelnen Weinsäuremodificationen nicht nur in einander verwandelt werden können, sondern auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure sämmtlich die gleiche Bernsteinsäure, die Aethylenbernsteinsäure, liefern. Die verschiedenen Weinsäuremodificationen sind daher nur als physikalisch isomer zu betrachten (siehe S. 54). Diese Modificationen sind:

1. Die Rechts-Weinsäure (rechts drehend),
2. die Links-Weinsäure (links drehend),
3. die inactive Weinsäure (optisch inactiv),
4. die Traubensäure (optisch inactiv).

1. Rechts-Weinsäure.

Syn.: *Acidum tartaricum*, gewöhnliche Weinsäure, Weinsteinsäure, Tartersäure.

Geschichtliches. Die Rechts-Weinsäure ist im Jahre 1768 von Scheele im freien Zustande isolirt worden, nachdem sie schon früher von Duhamel, Marggraf und Rouelle als ein Bestandtheil des Weinsteines betrachtet worden war. Im krystallisirten Zustande wurde die

*) Unter Zugrundelegung dieser Auffassung würde die Mesoxalsäure homolog mit der im freien Zustande nicht bekannten Oxalessigsäure: $CO<{CO.OH \atop CH^2—CO.OH}$, sein. Der Oxalessigäther: $CO<{CO.OC^2H^5 \atop CH^2—CO.OC^2H^5}$, wird entsprechend dem Acetessigäther (siehe dort) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigsäure- und Oxalsäureäthyläther dargestellt. Dickflüssiges, fast geruchloses Liquidum, unter 24 mm Druck bei 131,5° C. siedend. Eisenchlorid ruft in verdünnter alkoholischer Lösung eine intensive Rothfärbung hervor. Kochende alkoholische Kalilauge spaltet den Oxalessigäther in Oxalsäure und Essigsäure, kochende verdünnte Schwefelsäure in Alkohol, CO^2 und Brenztraubensäure: $CH^3—CO—CO.OH$. Hydroxylamin und Phenylhydrazin, sowie Wasserstoff im *statu nascendi* (siehe S. 497) reagiren leicht auf den Oxalessigäther. Kohlenstoffreichere Homologe desselben können durch Condensation von Oxalsäureäther mit den Aethern der Propionsäure, Buttersäure etc. erhalten werden.

Rechts-Weinsäure zuerst von Retzius (1770) dargestellt, welcher sie dem damaligen Sprachgebrauche entsprechend als *Sal essentiale Tartari* bezeichnete. Die Zusammensetzung der Rechts-Weinsäure und ihrer Salze ermittelten Gay-Lussac, Thénard, Berzelius, Dulk, Dumas, Piria, Werther, Rose und Andere; die optischen Eigenschaften derselben erforschten besonders Biot (seit 1815) und Pasteur (seit 1841).

Vorkommen. Die Rechts-Weinsäure, gewöhnlich schlechtweg „Weinsäure“ genannt, gehört zu den in der Natur verbreitetsten Pflanzensäuren. Sie findet sich theils frei, theils gebunden an Kalium und Calcium in vielen Früchten, bisweilen jedoch auch in Wurzeln, Blättern und Blüthen. Am reichlichsten findet sich die Weinsäure in den Weinbeeren, in den Tamarinden und in den Vogelbeeren.

Bildung. Die Rechts-Weinsäure entsteht neben Traubensäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke, Gummi, Rohrzucker, Milchzucker, Traubenzucker, Sorbin, Zuckersäure und andere Stoffe.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Weinsäure dient hauptsächlich der Weinstein, in geringerer Menge die Weinhefe.

Um Weinsäure aus Weinstein, welcher im Wesentlichen aus saurem Kaliumtartrat und etwas Calciumtartrat besteht, darzustellen, führt man denselben zunächst in unlösliches Calciumtartrat über, und scheidet alsdann aus letzterem die Weinsäure mittelst Schwefelsäure ab. Zu diesem Zwecke wird der rohe Weinstein in siedendem Wasser, meist unter einem Druck von drei bis sieben Atmosphären, bei 140 bis 170° C. gelöst und die geklärte Lösung mit so viel Calciumcarbonat (Schlämmkreide) versetzt, dass sie nahezu neutralisirt wird:

a) $2C^4H^5KO^6 + CaCO^3 = C^4H^4CaO^6 + C^4H^4K^2O^6 + CO^2 + H^2O$

Saures Kaliumtartrat — Calciumtartrat — Neutrales Kaliumtartrat.

Eine vollständige Neutralisation mit Kreide ist zu vermeiden, um die in dem rohen Weinsteine enthaltenen Magnesium-, Eisen- und Aluminiumsalze in Lösung zu erhalten.

Um das nach Gleichung a) gebildete, in Lösung bleibende, neutrale Kaliumtartrat ebenfalls in unlösliches Calciumtartrat zu verwandeln, versetzt man die heisse Mischung noch mit einer entsprechenden Menge von Chlorcalcium oder von Calciumsulfat:

b) $C^4H^4K^2O^6 + CaCl^2 = C^4H^4CaO^6 + 2KCl$

Neutr. Kaliumtartrat — Calciumtartrat

$C^4H^4K^2O^6 + CaSO^4 = C^4H^4CaO^6 + K^2SO^4$

Neutr. Kaliumtartrat — Calciumtartrat.

Bei Anwendung von Calciumsulfat ist zur Umsetzung des neutralen Kaliumtartrats ein längeres Erwärmen damit erforderlich.

Das nach Gleichung a) und b) erzeugte, selbst in kochendem Wasser unlösliche Calciumtartrat wird zu Abscheidung der Weinsäure, nach sorgfältigem Auswaschen, mit Wasser angerührt und unter Anwendung von Wärme (70 bis 75° C.) mit etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelsäure versetzt:

c) $C^4H^4CaO^6 + H^2SO^4 = C^4H^6O^6 + CaSO^4$

Calciumtartrat — Schwefelsäure — Weinsäure — Calciumsulfat.

Die von dem ausgefällten Calciumsulfat abfiltrirte Lösung wird bei einer 70 bis 75° C. nicht übersteigenden Temperatur, zweckmässiger in Vacuumpfannen aus dickem Bleiblech, eingedampft und alsdann in Bleikästen oder Thonschalen der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Weinsäurekrystalle schleudert man aus, löst sie wieder auf, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und verdampft abermals zur Krystallisation. Die Mutterlaugen pflegen noch zwei- bis dreimal zur Krystallisation eingedampft zu werden, um schliesslich mit neuem Rohmateriale wieder in Calciumtartrat übergeführt zu werden.

Behufs Gewinnung wohl ausgebildeter, durchsichtiger, für die Technik bestimmter Krystalle pflegt man der Auflösung der gereinigten Weinsäure etwas freie Schwefelsäure zuzusetzen. Für pharmaceutische Zwecke lässt man die Weinsäurelösung ohne Schwefelsäurezusatz krystallisiren, da durch letzteren stets ein schwefelsäurehaltiges Product resultirt.

In ähnlicher Weise, wie der Weinstein, wird auch die nach der Hauptgährung des Weines sich absetzende Weinhefe, welche saures Kaliumtartrat und Calciumtartrat enthält, auf Weinsäure verarbeitet. Dasselbe gilt von den Rückständen der Weinsteinraffinerien und der Seignettesalzfabriken.

Aus Weinhefe wird die Weinsäure bisweilen auch in der Weise gewonnen, dass man dieselbe mit salzsäurehaltigem Wasser auskocht, hierauf die geklärte Lösung annähernd mit Calciumcarbonat neutralisirt und das hierdurch ausgeschiedene Calciumtartrat dann, wie oben erörtert ist, weiter verarbeitet. Ein Zusatz von Chlorcalcium oder Calciumsulfat ist hierbei nicht erforderlich.

Eigenschaften. Die Weinsäure bildet grosse, farblose, luftbeständige, geruchlose, monokline Prismen vom specif. Gewichte 1,764. Sie löst sich bei 15° C. in 0,756 Theilen Wasser zu einer stark sauer reagirenden und schmeckenden Flüssigkeit, welche den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt. Die Stärke der Drehung hängt von der Concentration der Lösung, sowie von der Natur des Lösungsmittels ab, auch Zusätze von Mineralsäuren und von anderen Körpern beeinflussen das Rotationsvermögen.

Nach E. Leidie lösen 100 Theile Wasser an Rechts- und Linksweinsäure bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	75°	100°
115	125,7	139,4	156,2	176	195	258	343 Thle.

Das specifische Gewicht der wässerigen Weinsäurelösung beträgt nach Gerlach bei 15° C. und einem Gehalte von

Proc. $C^4H^6O^6$:	5	10	15	20	25	30
Specif. Gewicht:	1,0224	1,0469	1,0709	1,0969	1,1227	1,1505

35	40	45	50	55
1,1781	1,2078	1,2377	1,2696	1,3027.

In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst sich die Weinsäure im Verhältnisse von 1:2,5, in absolutem Alkohol 1:4, in reinem Aether 1:250 und in gewöhnlichem Aether etwa von 1:50.

Beim Erwärmen zeigt die Weinsäure die Erscheinung der Pyroelektricität, und zwar verhält sich dabei die rechte hemiedrische Seite negativ elektrisch, beim Erkalten dagegen positiv elektrisch. Die Weinsäure schmilzt bei 170° C. und verwandelt sich dabei, ohne Aenderung

der Zusammensetzung, in eine amorphe Modification, die sogenannte Metaweinsäure. Letztere bildet nach dem Erkalten eine amorphe, gummiartige, nicht krystallisirende, hygroskopische Masse, welche schon bei 120° C. schmilzt. Aus der wässerigen Lösung der Metaweinsäure scheiden sich bei längerem Stehen wieder Krystalle der gewöhnlichen Weinsäure aus. Die Lösung der Metaweinsäure dreht die Polarisationsebene ebenfalls nach rechts.

Zur Darstellung der Metaweinsäure, welche zeitweilig als Ersatz für Citronensäure arzneiliche Anwendung gefunden hat, erhitze man gepulverte Weinsäure in einer Porcellanschale im Sandbade bis zum Schmelzen, rühre die geschmolzene Masse einige Male um und tropfe dieselbe auf eine kalte Glas- oder Porcellanplatte. Die erstarrten Tropfen löse man alsdann mit einem scharfen Messer ab und bewahre sie in wohlverschlossenen Gefässen.

Die Salze der Metaweinsäure — Metatartrate — unterscheiden sich von denen der Rechts-Weinsäure durch grössere Löslichkeit. Die wässerige Lösung derselben geht indessen, langsam beim Aufbewahren, schnell beim Kochen, wieder in die der weinsauren Salze über.

Erhitzt man die Weinsäure etwas über 170° C., so giebt sie Wasser ab und verwandelt sich in anhydridartige Verbindungen, indem zunächst unkrystallisirbare Diweinsäure: $C^8H^{10}O^{11}$ (Tartralsäure, Tartrylsäure), und bei längerem Verweilen bei 180° C. Weinsäureanhydrid: $C^4H^4O^5$ oder $C^8H^8O^{10}$ (Tartrelsäure), als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver gebildet wird:

$$2\,C^4H^6O^6 = H^2O + C^8H^{10}O^{11}$$
$$C^8H^{10}O^{11} = H^2O + C^8H^8O^{10}.$$

Beim Kochen mit Wasser gehen beide Verbindungen wieder in Weinsäure über.

Wird die Weinsäure einer noch höheren Temperatur als 180° C. ausgesetzt, so bräunt sie sich, und es tritt unter Entwickelung des Geruches nach verbranntem Zucker eine weitere Zersetzung ein, als deren Producte Wasser, Kohlensäureanhydrid, Methan, Essigsäure, Ameisensäure, Aceton, Pyrotraubensäure: $C^3H^4O^3$, Pyroweinsäure: $C^5H^8O^4$ (s. S. 458), Pyrotartrylsäure: $C^7H^8O^3$, Kohle etc. auftreten:

$$C^4H^6O^6 = C^3H^4O^3 + CO^2 + H^2O$$
$$2\,C^4H^6O^6 = C^5H^8O^4 + 3\,CO^2 + 2\,H^2O$$
$$3\,C^4H^6O^6 = C^7H^8O^3 + 5\,CO^2 + 5\,H^2O.$$

Die Brenztraubensäure: $C^3H^4O^3$ oder $CH^3{-}CO{-}CO.OH$ (Acetylcarbonsäure, Pyrouvinsäure), entsteht bei der Destillation der Weinsäure, Traubensäure und Glycerinsäure; beim Kochen von Acetylcyanid: $CH^3{-}CO{-}CN$, mit Salzsäure; bei vorsichtiger Oxydation des Calciumlactats mit Kaliumpermanganat; beim Kochen von Oxalessigäther mit verdünnter Schwefelsäure; beim längeren Stehen von wässeriger Weinsäurelösung im Lichte etc. Sie wird in grösserer Menge durch Destillation eines Gemenges aus 1 Thl. Weinsäure und 2 Thln. $KHSO^4$ im Oelbade bei 230° C. und Rectification des Destillats erhalten. Sie ist eine farblose, in Wasser und Aether leicht lösliche, bei 165 bis 170° C. siedende Flüssigkeit, welche bei 0° fest wird und dann erst wieder bei +9° C. schmilzt. Mit verdünnter H^2SO^4 auf 150° C. erhitzt, zerfällt

sie in CO^2 und Acetaldehyd. Als Ketonsäure (vergl. S. 467) verbindet sie sich mit sauren schwefligsauren Alkalien und wird sie durch nascirenden Wasserstoff leicht, unter Bildung von Aethylidenmilchsäure, reducirt. Hydroxylamin führt sie in die krystallisirbare, sich bei 177° C. zersetzende Oximidopropionsäure: CH^3—C:N.OH—CO.OH, Phenylhydrazin in das in Wasser schwer lösliche, bei 192° C. schmelzende Hydrazon: CH^3—C:N—NH.C^6H^5—CO.OH, über. Letztere Verbindung eignet sich zum Nachweis der Brenztraubensäure in verdünnten Lösungen. Die Brenztraubensäure reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Die Pyrotartrylsäure: $C^7H^8O^3$ (Pyrotritarsäure, Uvinsäure), bildet glasglänzende, in Wasser schwer lösliche, sublimirbare, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 135° C. schmelzende Krystalle.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Weinsäure nur langsam auf, ohne jedoch in der Kälte merklich darauf einzuwirken. Schon bei 50° C. tritt jedoch Braunfärbung und Entwickelung von Caramelgeruch auf. Bei etwas stärkerem Erhitzen findet Schwärzung, sowie Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Schwefligsäureanhydrid statt: Unterschied von der Citronensäure.

Löst man gepulverte Weinsäure in der 4½fachen Menge höchst concentrirter Salpetersäure und fügt unter Umrühren allmälig ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure zu, so entsteht eine kleisterartige Masse, welche nach dem Pressen zwischen porösen Steinen weisse, glänzende Nadeln von Salpeter-Weinsäure: $C^2H^2(O.NO^2)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$ (Nitroweinsäure), hinterlässt. Die Salpeter-Weinsäure ist wenig beständig. Durch freiwilliges Verdunsten ihrer Lösung in absolutem Alkohol kann sie umkrystallisirt werden, wogegen ihre wässerige Lösung schon bei niedriger Temperatur in Kohlensäureanhydrid, Salpetrigsäureanhydrid und Tartronsäure: $CH(OH)\begin{cases}CO.OH\\OO.OH\end{cases}$ (s. S. 492), zerfällt. Neben diesen Producten entsteht jedoch, namentlich in der Wärme, stets Oxalsäure.

Von oxydirenden Agentien wird die Weinsäure, besonders in der Wärme, leicht zersetzt: Chromsäure, sowie Braunstein und Schwefelsäure, ferner Kaliumpermanganat zerlegen die Weinsäure in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure; Salpetersäure erzeugt viel Oxalsäure; schmelzendes Aetzkali spaltet sie in Essigsäure und Oxalsäure. Bei der Destillation mit Aetzkalk entsteht Wasserstoff, Wasser, CO^2, Benzol, Aceton etc.

Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird die Weinsäure zunächst in Aepfelsäure: $C^4H^6O^5$, und diese schliesslich in Bernsteinsäure: $C^4H^6O^4$, übergeführt:

$$C^4H^6O^6 + 2HJ = C^4H^6O^5 + H^2O + 2J.$$
$$C^4H^6O^6 + 4HJ = C^4H^6O^4 + 2H^2O + 4J.$$

Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure entsteht Monobrombernsteinsäure: $C^4H^5BrO^4$. Wird wässerige Weinsäurelösung (5:100), die etwas Urannitrat enthält, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so wird unter Entwickelung von CO und CO^2, Acetaldehyd, Bernsteinsäure und Aepfelsäure gebildet.

Erhitzt man 10 Thle. gepulverter Rechts-Weinsäure mit 1 Thl. Wasser längere Zeit auf 165° C., so geht sie im Wesentlichen in inactive Weinsäure über, wogegen beim Erhitzen auf 175° C. grösstentheils Traubensäure gebildet wird.

Erkennung. Die Weinsäure und ihre Salze kennzeichnen sich zunächst durch einen charakteristischen Geruch nach verbranntem Zucker und die Abscheidung von Kohle, wenn dieselben stark erhitzt werden.

Erwärmt man eine geringe Menge Weinsäure oder weinsaures Salz mit 1 ccm einer Lösung von 1 Thl. Resorcin in 100 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 125 bis 130° C., so entsteht eine violettrothe Färbung. Die Gegenwart von Nitraten oder Nitriten hindert diese Reaction; Citronensäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure liefern dieselbe nicht. Setzt man zur wässerigen Lösung der Weinsäure oder eines weinsauren Salzes ein bis zwei Tropfen Eisenvitriollösung (1 : 2), hierauf drei bis vier Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und schliesslich Kalilauge im starken Ueberschuss, so tritt eine intensive Violettfärbung ein.

Versetzt man mässig verdünnte Weinsäurelösung oder die mit Essigsäure angesäuerte Lösung eines weinsauren Salzes mit Chlorkalium-, Kaliumnitrat- oder am geeignetsten Kaliumacetatlösung, so entsteht entweder sofort oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag von saurem Kaliumtartrat, welcher sich nur in etwa 200 Thln. kalten Wassers löst, leicht löslich aber in Aetzalkalien ist. Zusatz von Alkohol, sowie Umschütteln und Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe befördern die Abscheidung. Die in Wasser unlöslichen weinsauren Salze koche man, behufs ihrer Erkennung durch obige Reaction, mit überschüssiger Kaliumcarbonatlösung, säure das Filtrat mit Essigsäure an, verdunste es auf ein kleines Volum und lasse die Flüssigkeit alsdann einige Zeit in der Kälte stehen.

Chlorcalcium- und Calciumsulfatlösung verursachen in Weinsäurelösung keine Fällung. Letztere tritt indessen ein, sobald die Weinsäure durch eine Basis, z. B. Ammoniak, gesättigt wird. Kalkwasser fällt aus wässeriger Weinsäurelösung (bis zur alkalischen Reaction zugesetzt), sowie aus löslichen weinsauren Salzen weisses, bald krystallinisch werdendes Calciumtartrat. Letzteres ist in Wasser nahezu unlöslich, leicht löslich aber, besonders im amorphen Zustande, in Essigsäure, Chlorammonium und in kohlensäurefreier Kali- und Natronlauge. Die Lösung des Calciumtartrats in Kali- oder Natronlauge trübt sich beim Erhitzen durch Abscheidung von gallertartigem Calciumtartrat, welches sich beim Erkalten jedoch wieder löst.

Bleiacetat fällt aus Weinsäurelösung Bleitartrat, welches fast unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak ist. Silbernitrat trübt Weinsäurelösung nicht; nach der Neutralisation mit Ammoniak, sowie in neutralen weinsauren Salzen überhaupt, findet dagegen eine Abscheidung von weissem Silbertartrat statt. Letzteres ist in Salpetersäure und in Ammoniak löslich und wird beim Kochen, unter Abscheidung von metallischem Silber, zersetzt. Gold-, Silber- und Platinsalzlösungen werden durch Weinsäure in der Wärme reducirt.

Die Gegenwart von Weinsäure verhindert, in Folge der Bildung löslicher Doppelsalze, die Fällung von Eisenoxyd-, Aluminium- und Kupfersalzen etc. durch Aetzalkalien.

Anwendung. Die Weinsäure dient, ausser zu arzneilichen Zwecken, zur Herstellung von Limonaden und anderen erfrischenden Getränken, zur Bereitung von Brausepulver, als Reagens auf Kaliumsalze, sowie als Aetzbeize in der Färberei und Druckerei.

Prüfung. Die Weinsäure gelange nur in vollkommen farblosen, trockenen, luftbeständigen Krystallen oder einem daraus bereiteten Pulver von entsprechenden Eigenschaften zur arzneilichen Anwendung.

Sie löse sich in einer gleichen Gewichtsmenge Wasser und in 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer vollkommen klaren und farblosen Flüssigkeit auf. Beim Glühen hinterlasse die Weinsäure (0,5 g) keinen feuerbeständigen Rückstand.

Die aus 5 g, im Verhältniss von 1 : 5, bereitete wässerige Weinsäurelösung erleide beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, nachdem sie zuvor annähernd mit reiner Ammoniaklösung neutralisirt ist, keine bräunliche Färbung (namentlich bei der Betrachtung gegen einen weissen Untergrund hervortretend): Blei, Kupfer —. Anstatt die Weinsäurelösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, kann man dieselbe auch mit einem gleichen Volum gesättigten, klaren Schwefelwasserstoffwassers überschichten. Die Anwesenheit von Blei oder Kupfer wird sich im letzteren Falle allmälig durch eine bräunliche Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bemerkbar machen. Auch auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse trete in der mit Schwefelwasserstoff versetzten Weinsäurelösung keine Färbung ein: Eisen —. Die Anwesenheit letzterer Verunreinigung würde sich auch durch die bläuliche Färbung zu erkennen geben, welche Ferrocyankaliumlösung in der wässerigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung (1 : 10) der zu prüfenden Weinsäure hervorrufen würde.

Die im Verhältnisse von 1 : 10 aus 2 bis 3 g bereitete Weinsäurelösung werde weder durch Chlorbaryum: Schwefelsäure —, noch durch Silbernitrat: Salzsäure —, noch durch Ammoniumoxalat: Kalk —, noch durch Gypswasser: Oxalsäure, Traubensäure —, auch nach längerem Stehen, getrübt. Die Prüfung auf Kalksalz wird verschärft, wenn man die Weinsäurelösung zuvor annähernd (nicht vollständig!) mit Ammoniak sättigt.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung der Weinsäure im Wein s. S. 220.

Weinsaure Salze, Tartrate.

Die Weinsäure ist eine starke zweibasische Säure, welche daher zwei Reihen von Salzen bildet, saure und neutrale, je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in derselben durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases}\qquad C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO\,.\,OK\\CO\,.\,OH\end{cases}\qquad C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO\,.\,OK\\CO\,.\,OK\end{cases}$$

Weinsäure — Saures Kaliumtartrat — Neutrales Kaliumtartrat.

Auf dem Wege der Salzbildung werden in der Weinsäure gewöhnlich nur die Wasserstoffatome der beiden Carboxylgruppen: CO.OH, ersetzt, indessen sind auch einige überbasische Tartrate bekannt, in denen auch der Wasserstoff der beiden Alkohol-Hydroxyde: OH, durch Metall vertreten ist.

Ebenso wie die Weinsäure, lenken auch ihre Salze in wässeriger Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. In Beziehung

hiermit steht die Eigenthümlichkeit, dass die Krystalle der weinsauren Salze, ebenso wie die der Weinsäure selbst, hemiëdrisch sind, und zwar liegen die hemiëdrischen Flächen auf der rechten Seite (vergl. Linksweinsäure).

Die neutralen Alkalitartrate lösen sich in Wasser leicht auf, dagegen sind die entsprechenden sauren Salze darin nur wenig löslich. Die neutralen Tartrate der übrigen Metalle lösen sich in Wasser wenig oder gar nicht auf, werden jedoch durch Zusatz von Weinsäure, Salzsäure oder Salpetersäure darin löslich. Mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbertartrates lösen sich alle weinsauren Salze leicht in kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge und mit Ausnahme des Quecksilbersalzes auch in Ammoniak.

Bei der trockenen Destillation liefern die weinsauren Salze ähnliche Zersetzungsproducte, wie die Weinsäure selbst. An der Luft erhitzt, verbreiten die Tartrate den Geruch nach verbranntem Zucker.

Saures Kaliumtartrat.

$$C^4H^5KO^6 \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\end{cases}$$

Moleculargewicht: 188.

(In 100 Thln., C: 25,53; H: 2,66; O: 51,06; K: 20,75.)

Kalium bitartaricum, *Kalium tartaricum acidulum*, *Tartarus*, *Crystalli tartari*, *Cremor tartari*, Monokaliumtartrat, Weinstein.

Geschichtliches. Der Weinstein war im rohen Zustande bereits im Alterthume unter dem Namen *τρὺξ οἴνου* oder *Faex vini* bekannt. Die Bezeichnung „Tartarus" datirt aus dem 8. Jahrhundert; dieselbe wurde im Mittelalter jedoch nicht allein dem Weinstein beigelegt, sondern auch Salzen, die aus der Asche desselben bereitet wurden, wie z. B. *Tartarus vitriolatus* dem Kaliumsulfat, *Tartarus regeneratus* dem Kaliumacetat etc. Der Alkaligehalt des Weinsteins ist erst durch die Untersuchungen von Marggraf (1764) bekannt geworden.

Vorkommen. Das saure Kaliumtartrat findet sich in der Natur in grosser Verbreitung vor, besonders in dem Safte der Beerenfrüchte.

Der im Handel befindliche Weinstein stammt zum grössten Theile aus dem Weine, aus welchem er sich, gemengt mit Calciumtartrat, Farbstoff etc., beim Lagern in Krusten abscheidet, zum Theil wird er auch gewonnen aus der nach der Gährung des Mostes sich absetzenden Weinhefe, sowie aus den Rückständen der Darstellung des Trester- oder Drusenbranntweins (siehe S. 185). Je nach dem Grade der Reinheit des Weinsteins unterscheidet man zwischen rohem, gereinigtem und reinem Weinstein.

Roher Weinstein.

Tartarus crudus.

Der rohe Weinstein kommt in zwei, durch die Farbe verschiedenen Sorten im Handel vor, als ein weisser und als ein rother Weinstein, *Tartarus albus* und *Tartarus ruber*, je nachdem die Abscheidung desselben aus Weiss- oder Rothwein erfolgte. Derselbe bildet schmutzig weisse oder schmutzig rothe, harte Krusten, welchen nicht selten mechanische Verunreinigungen wie Holz, Hefereste, Sand etc. beigemengt sind. Ausser Monokaliumtartrat (80 bis 85 Proc.) enthält der rohe Weinstein wechselnde Mengen von Calciumtartrat (2 bis 20 Proc.). Besonders reich an letzterer Verbindung sind einige französische und spanische Weinsteinsorten.

Zur Bestimmung der Gesammt-Weinsäure in rohen Weinsteinen, Hefen und rohen Calciumtartraten werden 10 g einer Durchschnittsprobe mit 60 bis 80 ccm Kaliumcarbonatlösung (1 : 10) in einem Erlenmeyer'schen Kolben $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade digerirt und dann noch 15 Minuten lang gekocht. Die Mischung wird hierauf in einen 200 ccm-Kolben gebracht und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Bei Weinhefen fügt man noch weitere 3 ccm Wasser zu. 100 ccm der durch ein trockenes Faltenfilter filtrirten Lösung (= 5 g der ursprünglichen Substanz) werden sodann in einer Schale auf 10 bis 20 ccm eingedampft, durch vorsichtigen Zusatz von 5 ccm Eisessig unter Umrühren zersetzt und hierauf die Mischung noch 15 Minuten, bedeckt mit einem Uhrglase, im Wasserbade erwärmt. In die Schale werden dann, nach dem Erkalten, 100 ccm Alkohol von 90 Proc. unter stetem Umrühren gebracht, der Niederschlag von Weinstein nach mehrstündigem Stehen durch dreimaligen Zusatz der gleichen Menge Alkohol und jedesmaliges Abgiessen der sauren Flüssigkeit durch ein Filter in der Schale selbst ausgewaschen, der Niederschlag hierauf mit Alkohol auf dasselbe Filter gespritzt und hier noch so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis 10 ccm des Filtrats nach Verdünnung mit der doppelten Menge Wasser nur einen Tropfen Normal-Kalilauge zur Neutralisation gebrauchen. Das Filter wird alsdann mit einem spitzen Glasstabe durchstochen, der Niederschlag mit kochendem Wasser in ein Becherglas gespritzt und hierin die etwa 200 ccm betragende, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit Normal- oder $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, welche gegen reine Weinsäure eingestellt ist, titrirt, bis ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. 1 ccm Normal-Kalilauge = 3 Proc. Weinsäure, da die Lösung 5 g der ursprünglichen Substanz entspricht.

In Heferückständen und Pressrückständen mit nur 0,5 bis 2 Proc. Weinsäuregehalt werden 30 g lufttrockener Substanz in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit so viel Wasser aufgekocht, dass eine dünne Flüssigkeit entsteht, dann wird nach Zusatz von 50 ccm Kaliumcarbonatlösung (1 : 10) noch eine halbe Stunde gekocht, die Mischung hierauf in einen graduirten Cylinder gebracht und nach dem Erkalten zu einem Liter aufgefüllt. Nach 10- bis 12stündigem Absetzen wird filtrirt, die Hälfte der Flüssigkeit, unter Berücksichtigung des Volums des Niederschlags, eingedampft, und wie oben behandelt. 1 ccm Normal-Kalilauge = 1 Proc. Weinsäure, da 15 g der ursprünglichen Substanz in Lösung sind. (F. Gantter.)

Gereinigter Weinstein.
Tartarus depuratus.

Darstellung. Die Ueberführung des rohen Weinsteins in gereinigten Weinstein geschieht durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Eiweiss und Thierkohle, behufs Klärung und Entfärbung der erzielten Lösungen. Bei langsamer Abkühlung scheidet sich der gereinigte Weinstein in grösseren Krystallen ab — *Crystalli tartari* —, bei rascher Abkühlung und zeitweiligem Umrühren als weisses, krystallinisches Pulver — Weinsteinrahm, *Cremor tartari* —.

Da das Calciumtartrat, welches dem rohen Weinstein gewöhnlich in kleinerer oder grösserer Menge beigemischt ist, durch Umkrystallisation nicht vollständig entfernt werden kann, so enthält der auf diese Weise gereinigte Weinstein zuweilen noch beträchtliche Mengen davon. Häufig enthält der gereinigte Weinstein auch kleine Mengen von Eisen und Kupfer, und nicht selten auch Blei.

Prüfung. Der gereinigte Weinstein bilde farblose, möglichst durchsichtige (stark kalkhaltiger Weinstein ist undurchsichtig) Krystalle, welche sich in Ammoniakflüssigkeit (1:3) klar oder doch nur mit möglichst geringer Trübung lösen: Calciumtartrat in grösserer Menge als 1 Proc. —. Behufs quantitativer Bestimmung des Calciumtartrats verkohle man in einem eisernen Tiegel 2 bis 3 g des zu prüfenden Weinsteins, ziehe die gebildete Kohle mit verdünnter Salzsäure aus und bestimme in dem Filtrate, nach Uebersättigung desselben mit Ammoniak, das Calcium durch Fällung mit Oxalsäure und Ueberführung des Calciumoxalats in Calciumoxyd (siehe I. anorgan. Thl., S. 624). Die Berechnung des auf diese Weise gefundenen Calciumoxyds auf Calciumtartrat geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(56)}{CaO} : \underset{(260)}{(C^4H^4CaO^6 + 4\,H^2O)} = \text{gefundene Menge } CaO : x.$$

Aus der Lösung des Weinsteins in Ammoniak wird der Kalk nicht vollständig durch Oxalsäure abgeschieden, nahezu aber aus der wässerigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung desselben.

Zur weiteren Prüfung des gereinigten Weinsteins versetze man eine Probe der klaren ammoniakalischen Lösung desselben mit Schwefelwasserstoffwasser: es trete nur eine äusserst schwache, nur in dicker Flüssigkeitsschicht, gegen einen weissen Untergrund bemerkbare bräunliche Färbung ein: Blei, Kupfer, Eisen —. Die weitere Prüfung des Weinsteins auf Blei und Kupfer, bezüglich auf Eisen kann leicht in folgender Weise zur Ausführung gelangen: Man löse 3 bis 4 g Weinstein in möglichst wenig Ammoniak, säure hierauf die erzielte Lösung mit Salzsäure schwach an, lasse den wieder abgeschiedenen Weinstein absetzen und prüfe zunächst einen Theil der filtrirten Flüssigkeit (A) mittelst Schwefelwasserstoff auf Blei und Kupfer (siehe unter Weinsäure): es trete nur eine gelbliche, höchstens sehr schwach-bräunliche Färbung ein.

Ein anderer Theil der Flüssigkeit (A) werde mit Rhodankaliumlösung auf Eisen geprüft: es trete keine oder nach einiger Zeit doch nur eine sehr blasse röthliche Färbung ein. Die Prüfung auf Eisengehalt kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 1 bis 2 g Weinstein in einem Porcellanschälchen mit reiner Salzsäure anfeuchtet und alsdann hierzu direct einige Tropfen Rhodankaliumlösung fügt.

Ein dritter Theil der Flüssigkeit (A) diene zur Prüfung auf Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum: auch nach längerem Stehen mache sich kaum eine Trübung bemerkbar.

Zur Prüfung auf Chloride versetze man die Salpetersäure enthaltende wässerige Weinsteinlösung mit Silbernitratlösung: es werde hierdurch keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung verursacht.

Ein gereinigter Weinstein, welcher mehr als Spuren von Kupfer, Blei und Eisen enthält, ist zu verwerfen.

Anwendung. Der gereinigte Weinstein dient, ausser zu arzneilichen Zwecken, zur Darstellung von anderen weinsauren Salzen und von Kaliumcarbonat; zur Bereitung von Beizen in der Färberei; zur Herstellung des Silbersuds (s. I. anorgan. Thl., S. 1005); sowie gemischt mit Kochsalz und Alaun zum Blanksieden von Metallen; gemengt mit Kreide und Alaun als Silberputzpulver etc.

Ein Gemisch aus Weinstein und Salpeter findet auch als Flussmittel, theilweise auch als Oxydationsmittel bei metallurgischen Operationen Verwendung. Je nach den Mengenverhältnissen von Weinstein und Salpeter resultirt beim Glühen eine schwarze oder eine weisse Masse, die man als schwarzen und als weissen Fluss bezeichnet.

Reiner Weinstein.

Tartarus purus.

Die Darstellung von chemisch reinem, vollkommen kalkfreiem Weinstein aus gereinigtem Weinstein ist mit Schwierigkeiten und grossen Verlusten verknüpft, sie geschieht daher am einfachsten in folgender Weise: 150 Thle. chemisch reiner Weinsäure werden in 500 Thln. destillirten Wassers gelöst, die Lösung im Wasserbade auf nahezu 100° erhitzt, alsdann mit reiner Pottasche neutralisirt — es werden hierzu etwa 138 Thle. K^2CO^3 erforderlich sein — und filtrirt:

$$\underset{\substack{\text{Weinsäure} \\ (150)}}{C^4H^6O^6} + \underset{(138)}{K^2CO^3} = \underset{\substack{\text{Neutr. Kaliumtartrat.} \\ (226)}}{C^4H^4K^2O^6} + CO^2 + H^2O$$

Zu der auf diese Weise erhaltenen Lösung von neutralem Kaliumtartrat füge man hierauf unter Umrühren eine filtrirte Lösung von 150 Thln. chemisch reiner Weinsäure in 300 Thln. Wasser und stelle das Gemisch an einem kühlen Orte einige Zeit bei Seite:

$$\underset{\substack{\text{Neutr. Kaliumtartrat} \\ (226)}}{C^4H^4K^2O^6} + \underset{\substack{\text{Weinsäure} \\ (150)}}{C^4H^6O^6} = \underset{\substack{\text{Saures Kaliumtartrat.} \\ (376)}}{2\,C^4H^5KO^6}$$

Das ausgeschiedene krystallinische Weinsteinpulver werde auf einem Filter oder Colatorium gesammelt und nach dem Abtropfen getrocknet. Aus der abgeflossenen Lösung können durch Eindampfen weitere Krystallisationen von reinem Weinstein gewonnen werden.

Bis auf kleine Mengen lässt sich das Calciumtartrat dem gereinigten Weinsteine durch Digestion des letzteren mit salzsäurehaltigem Wasser entziehen. Zu diesem Zwecke rührt man in einer Porcellanschale 10 Thle. gereinigten, sehr fein gepulverten Weinsteins mit 10 Thln. destillirten Wassers und 1 Thl. reiner Salzsäure an, digerirt die Masse einige Zeit im Wasserbade, lässt sie alsdann erkalten, sammelt hierauf das krystallinische Pulver auf einem Filter oder Colatorium und wäscht es so lange mit kleinen Quantitäten kalten Wassers aus, bis im Filtrate keine Chlorreaction mehr vorhanden ist.

Das salzsäurehaltige Filtrat enthält neben freier Weinsäure und Chlorcalcium beträchtliche Mengen von Weinstein in Lösung. Um die in dem Filtrate befindliche Weinsäure und den gelösten Weinstein nutzbar zu machen, neutralisire man die gesammte saure Flüssigkeit mit Kalkmilch, sammele das ausgeschiedene Calciumtartrat und verarbeite es, nach dem sorgfältigen Auswaschen, wie S. 503 erörtert ist, auf Weinsäure.

Eigenschaften. Das saure Kaliumtartrat bildet harte, farblose, luftbeständige, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 1,956. Der reine Weinstein löst sich bei 15° C. in 220 Thln., bei 100° C. in etwa 15 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden und säuerlich schmeckenden Flüssigkeit, welche den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt.

100 Thle. Wasser lösen nach Alluard an Weinstein bei:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
0,32	0,40	0,57	0,90	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,76	6,90

Durch Mineralsäuren, namentlich durch Salzsäure und Salpetersäure, wird die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser beträchtlich erhöht. Auch andere Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Citronensäure wirken in ähnlicher Weise. Essigsäure ist nur von geringem Einflusse auf die Löslichkeit des Weinsteins, Weinsäure vermindert sogar dieselbe. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen denselben leicht auf. In Alkohol ist der Weinstein kaum löslich; ganz unlöslich ist er in Aether.

Wird der Weinstein der trockenen Destillation unterworfen, so resultirt neben gasförmigen und theerartigen Producten eine wässerige Flüssigkeit, welche Ameisensäure, Essigsäure, Pyrotraubensäure, Pyroweinsäure, Aceton etc. enthält. Dieselbe fand früher unter dem Namen *Liquor pyrotartaricus* arzneiliche Verwendung und wurde zu diesem Zwecke durch Destillation von rohem Weinstein aus eisernen oder kupfernen Retorten bereitet. Als Rückstand bleibt bei dieser Destillation mit Kohle gemengtes Kaliumcarbonat — Weinsteinsalz, *Sal tartari* —.

Prüfung. Der reine Weinstein sei vollkommen frei von Kupfer, Blei und Eisen; die ammoniakalische Lösung desselben erleide daher durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser durchaus keine Veränderung. Derselbe sei frei von Sulfaten und enthalte höchstens Spuren von Chloriden (vergl. *Tartarus depuratus*).

Beim Erwärmen mit Natronlauge mache sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar: saures Ammoniumtartrat —.

Calciumtartrat. Ein geringer Kalkgehalt (nach E. Biltz $^2/_3$ Proc. Calciumtartrat) kann, wie bereits S. 511 erwähnt, nicht durch Oxalsäure in ammoniakalischer Weinsteinlösung nachgewiesen werden, wohl aber in wässeriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung. Der Nachweis gelingt leicht, wenn man nach E. Biltz 1 g des zu prüfenden Weinsteins mit 5 g 30 procentiger Essigsäure, unter öfterem Umschütteln, eine halbe Stunde bei Seite stellt, dann 25 g Wasser zufügt, durch ein kalkfreies Filter (besser klar abgiesst oder durch Asbest) filtrirt und das Filtrat mit acht Tropfen Ammoniumoxalatlösung (1:20) versetzt. Ist der geprüfte Weinstein kalkfrei (nach obiger Vorschrift aus Weinsäure bereitet), so tritt selbst nach tagelangem Stehen keine Trübung ein; bei einem Gehalte von $^1/_3$ Proc. Calciumtartrat beginnt schon nach einer

halben Minute eine Trübung von ausgeschiedenem Calciumoxalat; bei $^1/_4$ Proc. nach drei Viertel bis einer Minute und bei $^1/_6$ Proc. erst nach $1^3/_4$ bis 2 Minuten.

Ein *Tartarus purus,* welcher nach obiger Prüfung schon vor Ablauf einer Minute eine Trübung zeigt, ist nach der *Pharm. germ. Ed. III.* als solcher zu verwerfen.

Anwendung. Der reine Weinstein findet zu arzneilichen Zwecken und zur Darstellung anderer weinsaurer Salze Verwendung.

Neutrales Kaliumtartrat.

$$C^4H^4K^2O^6 + {}^1/_2\,H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2 \begin{cases} CO.OK \\ CO.OK \end{cases} + {}^1/_2\,H^2O.$$

Moleculargewicht: 235.

(In 100 Thln., C: 20,43; H: 1,70; O: 40,85; K: 33,19; H^2O: 3,83.)

Syn.: *Kalium tartaricum, Tartarus tartarisatus,* Dikaliumtartrat.

Geschichtliches. Das neutrale Kaliumtartrat wurde zuerst im 16. Jahrhundert durch Zusammenbringen von Weinstein und Weinsteinasche (dem Product der Calcination des Weinsteines bei Luftzutritt: K^2CO^3) dargestellt und als *Tartarus tartarisatus* arzneilich angewendet. Die Zusammensetzung desselben ist jedoch erst durch die Untersuchungen von Marggraf und von Rouelle (1770) bekannt geworden.

Darstellung. 100 Thle. kalkfreien, oder wenigstens nicht mehr als $^1/_6$ Proc. Calciumtartrat enthaltenden Weinsteins übergiesse man mit 100 Thln. destillirten Wassers, erwärme das Gemisch im Wasserbade, trage allmälig so viel reines Kaliumcarbonat (etwa 37 Thle.) oder saures Kaliumcarbonat (etwa 54 Thle.) ein, dass die heisse Flüssigkeit, nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung, schwach alkalische Reaction angenommen hat; alsdann filtrire man die durch Absetzenlassen geklärte Lösung, dampfe dieselbe bis zur beginnenden Salzhaut oder so weit, dass sich nach dem Erkalten eines Tropfens auf einer Glasplatte Krystallbildung zeigt, ein, und stelle sie zur Krystallisation bei Seite:

$$\underset{\substack{\text{Saures Kaliumtartrat} \\ (376)}}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{(138)}{K^2CO^3} = \underset{\substack{\text{Neutr. Kaliumtartrat} \\ (470)}}{2\,(C^4H^4K^2O^6 + {}^1/_2\,H^2O)} + CO^2$$

$$\underset{(376)}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{(200)}{2\,KHCO^3} = \underset{(470)}{2\,(C^4H^4K^2O^6 + {}^1/_2\,H^2O)} + 2\,CO^2 + H^2O.$$

Die nach einigem Stehen abgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und, nach dem vollständigen Abtropfen, zwischen Fliesspapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen und abermaliges Abkühlen eine weitere Krystallisation von neutralem Kaliumtartrat erzielt werden.

100 Thle. reinen Weinsteins liefern der Theorie nach 125 Thle. neutralen Kaliumtartrats (in praxi etwas mehr als 100 Thle.):

$$\underset{376}{2\,C^4H^5KO^6} : \underset{470}{2\,(C^4H^4K^2O^6 + {}^1/_2\,H^2O)} = 100 : x; \quad x = 125.$$

Um aus den letzten, gewöhnlich etwas gelblich gefärbten Mutterlaugen den gelösten Weinstein wieder abzuscheiden, verdünne man sie bis zum specif. Gewichte 1,208 und füge alsdann auf 5 Thle. derselben 1 Thl. Weinsäure zu, welche zuvor in der doppelten Menge Wassers gelöst ist. Der nach einiger

Zeit abgeschiedene Weinstein werde gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet. Auch auf Zusatz von Salzsäure oder von Essigsäure wird aus den Mutterlaugen des neutralen Kaliumtartrats Weinstein ausgeschieden.

Zur Darstellung des neutralen Kaliumtartrats ist ein möglichst kalkfreier Weinstein anzuwenden, da ein stark kalkhaltiger Weinstein auch ein stark kalkhaltiges *Kalium tartaricum* liefert. Letzteres ist selbst dann noch der Fall, wenn man bei der Bereitung einen Ueberschuss von Kaliumcarbonat anwendet und man die alkalische Flüssigkeit vor der Filtration längere Zeit bei Seite stellt, da das neutrale Kaliumtartrat beträchtliche Mengen von Calciumtartrat in Lösung hält.

Ein vollständig kalkfreies Präparat wird nur bei Anwendung von vollständig kalkfreiem Weinstein oder durch directe Neutralisation von reiner Weinsäure mit reinem Kaliumcarbonat (s. unter *Tartarus purus*) erzielt.

Eigenschaften. Das neutrale Kaliumtartrat bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige, monokline Krystalle vom specif. Gewichte 1,960. Dieselben lösen sich bei 15° C. in 0,66 Thln., bei 100° C. in $^1/_2$ Thle. Wasser zu einer neutralen, nicht unangenehm salzig schmeckenden, rechtsdrehenden Flüssigkeit. In Alkohol ist das Salz, selbst beim Kochen, nur wenig löslich. Aus der concentrirten wässerigen Lösung des neutralen Kaliumtartrats scheiden Säuren, sogar auch Essigsäure, Weinsteinsäure, Kohlensäure, ebenso auch Brom, Weinstein aus.

Bei 100° verliert das Salz nichts an Gewicht, da es erst bei 150 bis 160° C. sein Krystallwasser abgiebt. Bei höherer Temperatur erleidet es eine ähnliche Zersetzung, wie der Weinstein.

Prüfung. Das neutrale Kaliumtartrat bilde vollkommen farblose und durchsichtige Krystalle, die sich in $^3/_4$ Thln. kalten Wassers klar und mit neutraler oder sehr schwach alkalischer Reaction auflösen.

Die wässerige (1 : 10), mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte Lösung des Salzes werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert: Kupfer, Blei, Eisen — (über die Einzelprüfung auf diese Metalle siehe unter *Tartarus depuratus*). Baryumnitrat verursache in der mit Salpetersäure angesäuerten, von ausgeschiedenem Weinstein abfiltrirten, wässerigen Lösung (1 : 10), selbst nach längerem Stehen, keine Trübung: schwefelsaures Salz —; Silbernitratlösung bewirke unter gleichen Bedingungen nur eine geringe Trübung.

Zur Prüfung auf Calciumtartrat löse man 1 g des zu untersuchenden Salzes in 25 g Wasser, füge 5 g Essigsäure von 30 Proc. zu und prüfe die vom ausgeschiedenen Weinstein abfiltrirte Flüssigkeit, wie es unter *Tartarus purus* angegeben ist. Es trete innerhalb einer Minute keine Trübung ein.

Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickele das neutrale Kaliumtartrat kein Ammoniak: Kalium-Ammoniumtartrat —.

Anwendung. Das neutrale weinsaure Kalium findet nur zu arzneilichen Zwecken Verwendung.

Das specifische Gewicht der Lösung des Dikaliumtartrats beträgt bei 19,5° C., nach Kremers:

Procente ($C^4H^4K^2O^6 + {}^1/_2 H^2O$)	5	10	15	20	25	30
Specifisches Gewicht	1,032	1,063	1,097	1,133	1,170	1,208
Procente	35	40	45	50		
Specifisches Gewicht	1,249	1,290	1,335	1,380		

Kalium-Natriumtartrat:

$$C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2 \begin{cases} CO.OK \\ CO.ONa \end{cases} + 4\,H^2O.$$

Moleculargewicht: 282.

(In 100 Thln., C: 17,02; H: 1,42; O: 34,04; K: 13,83; Na: 8,16; H^2O: 25,53.)

Syn.: *Kalium-Natrium tartaricum, Natro-kali tartaricum, Tartarus natronatus, Sal polychrestum Seignetti,* Seignettesalz, *Sel de Rochelle.*

Geschichtliches. Das Kalium-Natriumtartrat ist um 1672 von Apotheker P. Seignette in Rochelle entdeckt und als Arzneimittel empfohlen worden. Da die Bereitung dieses Salzes anfänglich geheim gehalten wurde, so kam es, dass die Darstellung desselben aus Weinstein und Soda von Alicante erst 1731 durch die Versuche von Boulduc und von Geoffroy bekannt wurde.

Darstellung. 100 Thle. möglichst kalkfreien Weinsteins (siehe *Kalium tartaricum*) werden mit 200 Thln. destillirten Wassers übergossen, im Wasserbade erwärmt und alsdann mit so viel gereinigter Soda (etwa 76 Thln.) versetzt, bis die heisse Flüssigkeit, nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung, neutral oder schwach alkalisch reagirt. Hierauf werde die durch Absetzenlassen geklärte Lösung filtrirt, bis zur eben beginnenden Salzhaut, bezüglich, bis ein herausgenommener Tropfen nach dem Erkalten auf einer Glasplatte Krystallbildung zeigt, eingedampft, und dann zum langsamen Erkalten bei Seite gestellt:

$$\underset{\substack{\text{Weinstein}\\(376)}}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{(286)}{[Na^2CO^3 + 10\,H^2O]} = \underset{\substack{\text{Kalium-Natriumtartrat.}\\(564)}}{2\,[C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O]} + CO^2 + 3\,H^2O$$

Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und, nach dem Abtropfen, bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen weitere Krystallisationen.

100 Thle. reiner Weinstein liefern theoretisch 150 Thle. Kalium-Natriumtartrat:

$$\underset{376}{2\,C^4H^5KO^6} : \underset{564}{2\,[C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O]} = 100 : x; \quad x = 150$$

In praxi ist die Ausbeute eine etwas geringere (etwa 120 Thle.), da die letzten Mutterlaugen meist schlecht ausgebildete, meist auch etwas gefärbte Krystalle liefern.

Um aus den letzten Mutterlaugen, falls für die daraus erzielten gefärbten Krystalle keine Verwendung ist (*Infusum Sennae comp.*), den Weinstein wieder abzuscheiden, verdünne man sie bis zum specif. Gewichte 1,162, füge zu 100 Thln. derselben, unter Umrühren, 16 Thle. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl, und stelle die Mischung einige Zeit bei Seite. Der ausgeschiedene Weinstein ist alsdann zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen so lange mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers auszuwaschen, bis das Ablaufende keine Chlorreaction mehr liefert.

Bei Anwendung eines kalkhaltigen Weinsteins zur Darstellung von Seignette-Salz bleibt stets etwas Calciumtartrat gelöst, welches sich den Krystallen des Salzes beimengt, obschon es sich aus verdünnter, schwach alkalischer Lösung, bei längerem Stehen leichter und vollständiger ausscheidet, als dies aus der Lösung des Kaliumtartrats (s. S. 515) der Fall ist.

Zur Darstellung eines vollkommen kalkfreien Präparates neutralisire man eine Lösung von 150 Thln. reiner Weinsäure in 500 Thln. destillirten Wassers in der Wärme mit reiner Pottasche (etwa 138 Thln. K^2CO^3), füge zu der neutralen Lösung noch 150 Thle. Weinsäure zu, und sättige den gebildeten Weinstein mit reiner Soda (etwa 286 Thln. $Na^2CO^3 + 10\,H^2O$). Die neutrale Flüssigkeit werde hierauf heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gesetzt.

Eigenschaften. Das Kalium-Natriumtartrat bildet grosse, farblose, durchsichtige, rhombische Säulen, welche mit 4 bis 16 Seitenflächen versehen sind und ein specif. Gewicht von 1,767 besitzen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in etwa $1^1/_2$ Thln., bei 100° in etwa $^1/_3$ Thl. Wasser zu einer neutralen, nicht unangenehm salzig schmeckenden, rechtsdrehenden Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren Weinstein abgeschieden wird. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

An trockener Luft verwittern die Krystalle des Seignette-Salzes. Rasch erhitzt, schmelzen sie zwischen 70 und 80° C. in ihrem Krystallwasser. Bei 100° verliert das Salz nur 3 Mol. Krystallwasser, das vierte Molecül geht erst bei 130° C. weg. Bei 220° C. tritt Zersetzung ein, und bleibt schliesslich beim Glühen ein kohlehaltiges Gemisch gleicher Molecüle Kalium- und Natriumcarbonat zurück.

Anwendung. Das Kalium-Natriumtartrat findet als Abführmittel und zur Herstellung der Fehling'schen Kupferlösung Verwendung.

Die Prüfung des Seignette-Salzes werde in gleicher Weise ausgeführt, wie die des neutralen Kaliumtartrats.

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung des Kalium-Natriumtartrats beträgt bei 19,5° C., nach Kremers:

Procente ($C^4H^4KNaO^6 + 4\,H^2O$)	5	10	15	20	25
Specifisches Gewicht	1,025	1,050	1,078	1,105	1,134
	30	35	40	45	50
	1,162	1,193	1,224	1,255	1,287

Saures Natriumtartrat:

$$C^4H^5NaO^6 + H^2O \text{ oder } C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO\,.\,ONa\\CO\,.\,OH\end{cases} + H^2O,$$

wird erhalten durch Neutralisation von 1 Thle. Weinsäure mit Natriumcarbonat (vergl. unten) und Versetzen der so erzielten heissen Lösung mit noch 1 Thle. Weinsäure. Das Salz bildet wasserhelle, sauer schmeckende und reagirende, rhombische Säulen, welche sich in 9 Thln. kalten und 1,8 Thln. kochenden Wassers lösen.

Neutrales Natriumtartrat: $C^4H^4Na^2O^6 + 2\,H^2O$ oder

$$C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO\,.\,ONa\\CO\,.\,ONa\end{cases} + 2\,H^2O.$$

Moleculargewicht: 230.

(In 100 Thln., C: 20,87; H: 1,74; O: 41,74; Na: 20,0; H^2O: 15,65.)

Syn.: *Natrium tartaricum*, Dinatriumtartrat.

Darstellung. Die heisse Lösung von 100 Thln. Weinsäure in 200 Thln. destillirten Wassers werde mit gereinigter Soda neutralisirt (mit etwa 190 Thln.), die heisse Lösung filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt:

$$C^4H^6O^6 + (Na^2CO^3 + 10\,H^2O) = (C^4H^4Na^2O^6 + 2\,H^2O) + CO^2 + 9\,H^2O$$

Weinsäure (150) — (286) — Natriumtartrat (230)

100 Thle. Weinsäure liefern der Theorie nach 153,3 Thle. Natriumtartrat:

$$\underset{150}{C^4H^6O^6} : \underset{230}{(C^4H^4Na^2O^6 + 2\,H^2O)} = 100 : x; \quad x = 153,3$$

Eigenschaften. Das neutrale Natriumtartrat bildet durchsichtige, bisweilen zu Büscheln vereinigte, luftbeständige, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 1,794. Die Krystalle lösen sich in 2,5 Thln. kalten und in einer sehr geringen Menge heissen Wassers, nicht aber in absolutem Alkohol. Bei raschem Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser.

Das specifische Gewicht der Natriumtartratlösung beträgt bei 19,5° C. nach Kremers:

Procente ($C^4H^4Na^2O^6 + 2\,H^2O$)	5	10	15	20
Specifisches Gewicht	1,03	1,06	1,093	1,125

Die Prüfung des Natriumtartrats, welches bisweilen arzneiliche Anwendung findet, werde entsprechend der des Kaliumtartrats ausgeführt.

Saures Ammoniumtartrat: $C^4H^5(NH^4)O^6$, scheidet sich als ein krystallinisches, in Wasser schwer lösliches (1:46) Pulver aus, wenn man Weinsäure mit Ammoniak neutralisirt und der so erzielten Lösung noch eine gleiche Menge Weinsäure zusetzt. Aus heissem Wasser scheidet es sich in rhombischen Krystallen aus.

Neutrales Ammoniumtartrat: $C^4H^4(NH^4)^2O^6$, bereitet durch Eindampfen von mit Ammoniak übersättigter Weinsäurelösung, unter öfterem Zusatz von etwas Ammoniak, bildet leicht lösliche, durchsichtige, monokline Krystalle, welche schon beim Aufbewahren einen Theil ihres Ammoniumgehaltes als Ammoniak abgeben.

Kalium-Ammoniumtartrat: $C^4H^4K(NH^4)O^6 + \frac{1}{2}H^2O$

oder $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO\,.\,OK\\CO\,.\,ONH^4\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$.

Moleculargewicht: 214.

(In 100 Thln., C: 22,43; H: 1,87; O: 44,86; K: 18,22; NH^4: 8,41; H^2O: 4,21.)

Syn.: *Kalium-Ammonium tartaricum*, *Tartarus ammoniatus*, *Tartarus solubilis ammoniacalis*, Ammoniakweinstein.

Geschichtliches. Der *Tartarus ammoniatus* wurde bereits im 17. Jahrhundert von Lemery bereitet. Die gegenwärtig übliche Darstellungsweise ist durch Trommsdorff, Gren und Buchholz bekannt geworden.

Darstellung. 100 Thle. kalkfreien Weinsteins übergiesse man mit 100 Thln. heissen destillirten Wassers und füge unter Umrühren so viel Ammoniakflüssigkeit zu (etwa 100 Thle. von 10 Proc. NH^3), bis alles gelöst ist und die Flüssigkeit stark nach Ammoniak riecht:

$$2\,C^4H^5KO^6 + 2\,NH^4.OH = 2\,[C^4H^4K(NH^4)O^6 + \tfrac{1}{2}H^2O] + H^2O$$

Weinstein (376) — (340 v. 10 Proc. NH^3) — Kalium-Ammoniumtartrat. (428)

Die filtrirte Lösung werde hierauf bei mässiger Wärme, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit oder von etwas gepulvertem Ammoniumcarbonat, bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und alsdann zur Krystalli-

sation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

100 Thle. Weinstein liefern *in praxi* etwas mehr als 100 Thle. Kalium-Ammoniumtartrat.

Aus der letzten Mutterlauge kann durch Zusatz von Salz- oder Essigsäure der noch gelöste Weinstein nicht wieder abgeschieden werden, da sich ihm etwas saures Ammoniumtartrat beimengt. Zur Wiedergewinnung des Weinsteins dampfe man die letzten Mutterlaugen zur Trockne ein und erhitze den Rückstand auf 120° C. (s. unten).

Eigenschaften. Das Kalium-Ammoniumtartrat bildet durchsichtige, monokline, mit dem Dikaliumtartrat isomorphe Säulen vom specif. Gewichte 1,700. Das Salz löst sich in 2 Thln. kalten und in weniger als 1 Thle. heissen Wassers zu einer kühlend-salzig schmeckenden Flüssigkeit. Bei längerer Aufbewahrung giebt das Kalium-Ammoniumtartrat Ammoniak ab und wird in Folge des hierdurch zurückgebildeten Weinsteins undurchsichtig und in Wasser schwer löslich:

$$C^4H^4K(NH^4)O^6 = C^4H^5KO^6 + NH^3.$$

Bei 120° C. verliert das Salz vollständig seinen Gehalt an Ammoniak und Wasser, so dass reiner Weinstein zurückbleibt.

Die Prüfung des gegenwärtig nur noch selten arzneilich angewendeten *Tartarus ammoniatus* geschieht wie die des *Kalium tartaricum*. Das Salz bilde durchsichtige, in Wasser vollständig lösliche Krystalle.

Das Natrium-Ammoniumtartrat: $C^4H^4Na(NH^4)O^6 + 4H^2O$, ist isomorph mit dem *Tartarus natronatus*. Dasselbe wird aus saurem Natriumtartrat, entsprechend dem *Tartarus ammoniatus*, dargestellt.

Das saure und neutrale Lithiumtartrat: $C^4H^5LiO^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$ und $C^4H^4Li^2O^6$, sind leicht lösliche, nur schwierig krystallisirende Salze. Das Kalium-Lithiumtartrat: $C^4H^4KLiO^6 + H^2O$, bereitet durch Sättigung von Weinstein mit Lithiumcarbonat, bildet grosse, leicht lösliche, rhombische Prismen.

Calciumtartrat: $C^4H^4CaO^6 + 4H^2O$, findet sich in vielen Pflanzen fertig gebildet vor. Dasselbe entsteht beim Vermischen von Lösungen der neutralen Alkalitartrate mit Chlorcalcium als ein amorpher, bald krystallinisch werdender, weisser Niederschlag, welcher in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist. In kochendem Wasser löst sich das Calciumtartrat nur im Verhältnisse von 1 : 350, leicht löslich ist es dagegen in den meisten Säuren, in kohlensäurefreier Kali- und Natronlauge, in Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen (vergl. S. 507). Auch von den löslichen Tartraten, namentlich den Alkalitartraten, wird das Calciumtartrat in beträchtlichen Mengen gelöst.

Saures Calciumtartrat: $[C^4H^4CaO^6 + C^4H^6O^6]$, soll in den Früchten von *Rhus typhina* vorkommen. Es entsteht, wenn frisch gefälltes Calciumtartrat in heisser Weinsäurelösung gelöst wird. Rhombische Krystalle, 1 : 40 in Wasser löslich.

Baryumtartrat: $C^4H^4BaO^6 + H^2O$, Strontiumtartrat: $C^4H^4SrO^6 + 4H^2O$, und Bleitartrat: $C^4H^4PbO^6$ (s. S. 507), bilden in Wasser schwer- oder unlösliche, krystallinische, weisse Pulver.

Magnesiumtartrat: $C^4H^4MgO^6 + 4H^2O$, bereitet durch Digestion von verdünnter Weinsäurelösung mit basisch Magnesiumcarbonat, scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung, bezüglich beim Eindampfen derselben, in Krusten ab, welche sich bei 16° C. in 122 Thln. Wasser lösen.

Zinktartrat: $C^4H^4ZnO^6 + H^2O$, scheidet sich als weisses, in Wasser schwer lösliches Krystallmehl aus, beim Vermischen von Zinkacetatlösung mit Weinsäure, oder der Lösungen von Zinksulfat und neutralem Kaliumtartrat.

Eisenoxydultartrat: $C^4H^4FeO^6 +$ aq., bildet sich als ein blassgrünes, in Wasser schwer lösliches, leicht oxydirbares Pulver, beim Zusammenbringen der Lösungen von Eisenvitriol und neutralem Kaliumtartrat.

Eisenoxydtartrat: $(C^4H^4O^6)^3Fe^2$, entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Weinsäure. Dampft man die so erhaltene Lösung unter 50° C. ein, so bleibt das Salz als ein schmutzig gelbes Pulver zurück. Ueber 50° C. zersetzt sich die Lösung unter Bildung basischer Salze und Entwickelung von Kohlensäureanhydrid.

Aluminiumtartrat findet sich natürlich vor im *Lycopodium clavatum*. Künstlich wird dasselbe dargestellt durch Lösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in Weinsäure und Eindampfen der so erzielten Lösung bei mässiger Wärme. Das Aluminiumtartrat bildet eine gummiartige, nicht zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche Masse.

Kupfertartrat: $C^4H^4CuO^6 + 3H^2O$, entsteht als ein bläulich-grüner, krystallinischer Niederschlag beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Kupfersulfat und neutralem Kaliumtartrat. In Wasser ist das Salz nur wenig löslich, dagegen löst es sich leicht mit tiefblauer Farbe in Kali- und Natronlauge, sowie in Ammoniakflüssigkeit: $C^4H^4CuO^6 + 4NH^3$. Die Löslichkeit des Kupfertartrats in Kali- oder Natronlauge beruht auf der Bildung eines löslichen, überbasischen Alkali-Kupfertartrats, z.B.: $C^4H^2Na^2CuO^6$. Letztere Salze bilden sich auch beim Vermischen von Kupfersalzen mit Weinsäure und darauf folgenden Zusatz von Aetzkali. Das Kupfer-Natriumtartrat bildet den wirksamen Bestandtheil der Fehling'schen Kupferlösung (siehe Traubenzucker). Ueberschüssiges Aetzkali scheidet aus der Lösung dieser Salze kein Kupferoxyd aus.

Quecksilberoxydultartrat: $C^4H^4Hg^2O^6$, Quecksilberoxydtartrat: $C^4H^4HgO^6$, und Silbertartrat: $C^4H^4Ag^2O^6$, bilden weisse, krystallinische, in Wasser schwer lösliche Pulver. Sie werden dargestellt durch Fällung der wässerigen Lösung des betreffenden Nitrats mit neutralem Kaliumtartrat.

Die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen können in der Weinsäure auf dem Wege der Salzbildung nicht allein durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch einwerthige, metallhaltige Atomcomplexe. Namentlich sind es die Sauerstoffverbindungen dreiwerthig auftretender Elemente, z.B. $As'O$: Arsenyl; $Sb'O$: Antimonyl; $Bi'O$: Bismuthyl; $B'O$: Boryl; $Fe'O$: Ferryl, welche ähnlich wie die einwerthigen Metalle ein, zuweilen auch beide Wasserstoffatome der in der Weinsäure vorhandenen Carboxylgruppen vertreten können.

Arsenyl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(As^1O)O^6$, und Arsenyl-Natriumtartrat: $C^4H^4Na(As'O)O^6$, sind nur schwierig krystallisirbar. Arsenyl-Ammoniumtartrat: $C^4H^4(NH^4)(As'O)O^6 + \frac{1}{2}H^2O$, wird dargestellt durch längeres Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit einer Lösung von saurem Ammoniumtartrat. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzen sich zunächst Krusten von saurem Ammoniumtartrat mit etwas Arsenigsäureanhydrid ab, sodann scheiden sich aber aus der concentrirten Flüssigkeit grosse, farblose, glasglänzende, rhombische Krystalle von Arsenyl-Ammoniumtartrat aus.

Antimontartrat: $(C^4H^4O^6)^3Sb^2 + 6H^2O$, entsteht beim Fällen einer Lösung von Antimonoxyd (1 Thl.) in Weinsäure (2 Thle.) mit Alkohol. Dasselbe bildet nach dem Trocknen ein weisses, körniges Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in der Lösung des neutralen Kaliumtartrats, unter Bildung von Brechweinstein, leicht auflöst. Lässt man obige Antimonoxydlösung krystallisiren, so scheiden sich nadelförmige Krystalle der Formel $(C^4H^5O^6)^3Sb + 4H^2O$ aus.

Antimonyl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(Sb'O)O^6 + \frac{1}{2}H^2O$

$$\text{oder } C^2H^2(OH)^2 \begin{cases} CO.OK \\ CO:O(Sb'O) \end{cases} + \frac{1}{2}H^2O.$$

Moleculargewicht: 332.

(In 100 Thln., C: 12,46; H: 1,20; O: 28,92; K: 11,75; SbO: 40,96; H^2O: 2,71.)

Syn.: *Stibio-Kalium tartaricum*, *Tartarus stibiatus*, *Tartarus emeticus*, Brechweinstein.

Geschichtliches. Der Brechweinstein ist im Jahre 1631 von Adrian van Mynsicht entdeckt worden. Glauber (1648) vereinfachte die erste, ziemlich umständliche Bereitungsweise des Präparats, indem er empfahl, Antimonoxyd (*Flores Antimonii*) mit Weinstein zu kochen. Die Bestandtheile des Brechweinsteins lehrte jedoch erst Bergman im Jahre 1773 näher kennen.

Darstellung. 4 Thle. reines, trockenes Antimonoxyd und 5 Thle. reiner, kalkfreier Weinstein werden in einer Porcellanschale mit 40 Thln. destillirten Wassers übergossen und unter häufigem Umrühren und Ergänzen des verdampfenden Wassers so lange im Wasserbade erwärmt, bis nahezu alles gelöst ist:

$$\underset{\substack{\text{Weinstein} \\ (376)}}{2C^4H^5KO^6} + \underset{\substack{\text{Antimonoxyd} \\ (288)}}{Sb^2O^3} = \underset{\substack{\text{Antimonyl-Kaliumtartrat.} \\ (664)}}{2[C^4H^4K(Sb'O)O^6 + \frac{1}{2}H^2O]}$$

Die auf diese Weise, bezüglich durch schliessliches Aufkochen erzielte Lösung werde hierauf filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die abgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen und in wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren. Die Mutterlauge werde mit der geringen, bei der Darstellung des Brechweinsteins ungelöst gebliebenen Menge Antimonoxyds eingedampft, nochmals filtrirt und abermals zur Krystallisation bei Seite gestellt. Letztere Operation werde mit der Mutterlauge so oft wiederholt, als noch gut ausgebildete, octaëdrische Brechweinsteinkrystalle resultiren.

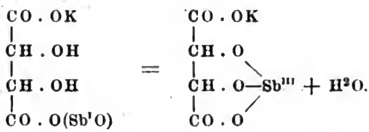
Sollten die aus der letzten Mutterlauge abgeschiedenen Krystalle nicht vollständig weiss aussehen, so krystallisire man dieselben aus heissem Wasser, unter Zusatz einer kleinen Menge reiner Thierkohle, um.

Bei der Darstellung des Brechweinsteins empfiehlt es sich, einen kleinen Ueberschuss von Antimonoxyd anzuwenden (4 Thle. Sb^2O^3, anstatt 3,83 Thle. auf 5 Thle. $C^4H^5KO^6$) um eine innige Berührung des Antimonoxyds mit der Weinsteinlösung und dadurch eine vollständige Sättigung der letzteren zu bewirken.

5 Thle. reiner Weinstein liefern der Theorie nach 8,83 Thle. Brechweinstein (*in praxi* etwas mehr als 7 Thle.):

$$\underset{188}{C^4H^5KO^6} : \underset{332}{[C^4H^4K(Sb'O)O^6 + \frac{1}{2}H^2O]} = 5 : x; \quad x = 8,83.$$

Eigenschaften. Das Antimonyl-Kaliumtartrat bildet farblose, durchsichtige, leicht verwitternde, rhombische Octaëder vom specif. Gewichte 2,607. Beim Liegen an der Luft, selbst beim Aufbewahren in geschlossenen Gefässen, verlieren die Krystalle einen Theil ihres Wassergehaltes und nehmen hierdurch eine weisse, undurchsichtige Beschaffenheit an. Bei 100° verliert der Brechweinstein den gesammten Gehalt an Krystallwasser; bei 200° C. giebt er abermals Wasser ab und geht dadurch in **Antimon-Kaliumtartrat** (überbasisches Kalium-Antimontartrat) über:



Letzteres Umwandlungsproduct, welches aufzufassen ist als Weinstein, in dem 3 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des dreiwerthigen Antimons ersetzt sind, geht beim Auflösen in Wasser wieder in gewöhnlichen Brechweinstein über.

Erhitzt man den Brechweinstein bei Luftzutritt, so verkohlt er unter Funkensprühen und Entwickelung eines weissen Rauches von Antimonoxyd. Beim Glühen in geschlossenen Gefässen bildet sich eine pyrophorische, kohlehaltige, vielleicht eine Legirung von Kalium und Antimon einschliessende Masse, welche, mit wenig Wasser in Berührung gebracht, unter Wasserstoffentwickelung mit Heftigkeit explodirt.

Der Brechweinstein löst sich bei 15° C. in 14,5 Thln., bei 100° in 2 Thln. Wasser zu einer rechtsdrehenden, schwach sauer reagirenden, anfänglich süsslich, dann widrig metallisch schmeckenden, stark brechenerregenden Flüssigkeit. In Alkohol ist der Brechweinstein unlöslich. Versetzt man daher eine gesättigte, wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol, so scheidet sich zunächst ein amorpher, schnell krystallinisch werdender Niederschlag aus, welcher die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie das aus Wasser krystallisirte Salz — **alkoholisirter Brechweinstein** —.

Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken in wässeriger Brechweinsteinlösung weisse Niederschläge von antimoniger Säure: $Sb(OH)^3$. Letztere löst sich in einem Ueberschusse dieser Säuren, sowie in Weinsäure wieder auf. Essigsäure-, Weinsäure- und Arsenigsäurelösung mischen sich, ohne eine Abscheidung hervorzurufen, mit Brechweinsteinlösung. Dampft man eine Lösung von 9 Thln. Brechweinstein und 4 Thln. Weinsäure bei mässiger Wärme ein, so scheiden sich beim Erkalten neben unverändertem Brechweinstein rhombische Prismen von **Weinsäure-Brechweinstein**:

$$[C^4H^4K(Sb'O)O^6 + C^4H^6O^6 + 2\tfrac{1}{2}H^2O]$$

(saurer Brechweinstein), aus.

Auch mit Weinstein verbindet sich der Brechweinstein zu einem in Wasser schwer löslichen, in Blättchen krystallisirenden Doppelsalze: [$C^4H^4K(Sb'O)O^6 + 3 C^4H^5KO^6$]. Letzteres Salz mischt sich bisweilen dem Brechweinstein bei, wenn bei dessen Bereitung nicht alles, zur Sättigung erforderliche, Antimonoxyd zur Auflösung gelangt.

Arsensäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Gerbsäure scheiden aus Brechweinsteinlösung Niederschläge von unbekannter Zusammensetzung ab, welche sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder lösen.

Schwefelwasserstoff ruft in sehr verdünnter Brechweinsteinlösung (1:200 bis 1:250) nur eine röthliche Färbung hervor; erst auf Zusatz einer Mineralsäure, von Chlornatrium und von anderen Salzen scheidet sich rothes Schwefelantimon: Sb^2S^3, aus. In concentrirterer wässeriger Lösung (bis 1:60) findet letztere Ausscheidung, auch ohne Mineralsäurezusatz, sofort statt. Aus der Lösung des Brechweinsteins in starker Salzsäure (1:100) scheidet Schwefelwasserstoff kein Schwefelantimon ab.

Aetzkali, Aetznatron, Ammoniakflüssigkeit, sowie die Lösung der Alkalicarbonate, scheiden aus Brechweinsteinlösung weisses Antimonoxyd ab, welches sich in einem Ueberschusse von Kali- oder Natronlauge, nicht aber in der Lösung von Ammoniak oder Alkalicarbonat wieder löst. Auch Kalk- und Barytwasser rufen in Brechweinsteinlösung Fällungen hervor.

Die Salze der alkalischen Erdmetalle, sowie die vieler Schwermetalle scheiden aus gesättigter Brechweinsteinlösung Niederschläge ab, welche aufzufassen sind als Antimonylkaliumtartrat, in dem das Kalium durch jene Metalle ersetzt ist. Auf diese Weise entstehen z. B.: Calciumbrechweinstein: $[C^4H^4(Sb'O)O^6]^2Ca$, Baryumbrechweinstein: $[C^4H^4(Sb'O)O^6]^2Ba + H^2O$, Bleibrechweinstein: $[C^4H^4(Sb'O)O^6]^2Pb$, Silberbrechweinstein: $C^4H^4Ag(Sb'O)O^6 + H^2O$, Eisenbrechweinstein, Uranylbrechweinstein etc. Zink-, Eisenoxydul- und Kupfersulfat fällen die Brechweinsteinlösung nicht; Quecksilberchlorid wird in Quecksilberchlorür verwandelt; Kaliumchromat zu braunem Chromoxydsalz reducirt. Ueber das Verhalten des Brechweinsteins gegen Natriumthiosulfat s. I. anorg. Thl. S. 401.

Der Brechweinstein findet als Brechmittel und als Externum in Salben etc. arzneiliche, sowie als Beize in der Färberei Anwendung.

Prüfung. Der Brechweinstein bilde farblose Krystalle oder ein rein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei gewöhnlicher Temperatur sich in 15 Thln. Wasser zu einer vollkommen klaren, farblosen, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit löst. Beigemengter Weinstein oder Weinstein-Brechweinstein (s. oben) würde hierbei ungelöst bleiben.

Die 1:20 bereitete, mit etwas Weinsäure angesäuerte Brechweinsteinlösung werde weder durch Chlorbaryum: Sulfat —, noch durch Silbernitrat: Chloride —, noch durch Ammoniumoxalat: Calciumsalz —, noch durch Chlorcalcium: Kalium-Antimonoxalat —, selbst auch bei längerem Stehen, getrübt.

Zur Prüfung auf fremde Metalle versetze man die 1:20 bereitete Brechweinsteinlösung mit so viel reiner Natronlauge, dass der anfänglich sich ausscheidende Niederschlag wieder gelöst wird, und füge alsdann starkes Schwefelwasserstoffwasser zu. Es trete weder Färbung noch Trübung ein: Blei, Kupfer, Eisen, Zink —.

Behufs Nachweis von Arsen löse man 0,5 g des zu prüfenden Brechweinsteins in 3 bis 4 g reiner Salzsäure (specif. Gewicht 1,124), füge das doppelte Volum an Bettendorf'schem Reagens (s. I. anorg. Thl., S. 473) zu und lasse die Mischung eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es mache sich keine Braunfärbung oder Abscheidung brauner Flocken von metallischem Arsen bemerkbar.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Gehaltes an Sb^2O^3 im Brechweinstein, bezüglich den sich hieraus durch Rechnung ergebenden Gehalt an $C^4H^4K(SbO)O^6 + \frac{1}{2}H^2O$:

$$\underset{288}{Sb^2O^3} : \underset{664}{2[C^4H^4K(\overset{\prime}{Sb}O)O^6 + \tfrac{1}{2}H^2O]}$$

s. I. anorg. Thl., S. 382.

Specifische Gewichte wässeriger Brechweinsteinlösungen bei 17,5° C. nach Streit:

Specif. Gew.	1,005	1,007	1,009	1,012	1,015	1,018
Proc.	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Specif. Gew.	1,022	1,027	1,031	1,035	1,038	1,041
Proc.	3,5	4	4,5	5	5,5	6

Das dem Antimonyl-Kaliumtartrat entsprechende Antimonyl-Natriumtartrat: $C^4H^4Na(Sb'O)O^6 + \frac{1}{2}H^2O$, und Antimonyl-Ammoniumtartrat: $C^4H^4(NH^4)(Sb'O)O^6 + \frac{1}{2}H^2O$, gleichen sowohl in ihrer Bereitungsweise, als auch in ihren Eigenschaften im Wesentlichen dem gewöhnlichen Brechweinsteine.

Wismuthtartrat: $(C^4H^4O^6)^3Bi^2 + 6H^2O$, scheidet sich allmälig in weissen, festen, durch Wasser zersetzbaren Krusten aus, wenn man zu einer mässig concentrirten, heissen Lösung von 5 Thln. Wismuthoxyd in Salpetersäure eine concentrirte, warme Lösung von 4 Thln. Weinsäure setzt.

Wismuth-Kaliumtartrat: $C^4H^2KBiO^6$, entspricht in der Zusammensetzung dem bei 200° C. getrockneten Brechweinstein (s. oben). Dasselbe scheidet sich nach dem Kochen von Weinstein mit Wasser und überschüssigem Wismuthhydroxyd, und Eindampfen des Filtrats als ein weisses, krystallinisches Pulver ab.

Boryl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(\overset{\prime}{B}O)O^6$.

Moleculargewicht: 214.

(C: 22,43; H: 1,87; O: 44,86; K: 18,22; BO: 12,62.)

Syn.: Borsäure-Weinstein.

Geschichtliches. Der Borsäure-Weinstein ist im unreinen Zustande im Jahre 1754 von Lasonne dargestellt und als *Crême de tartre soluble* in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung. Die Lösung von 1 Thle. Borsäure und 2 Thln. kalkfreien Weinsteins in 12 Thln. kochenden Wassers werde auf ein kleines Volum eingedampft und alsdann unter Umrühren mit Alkohol versetzt. Die ausgeschiedene Masse werde hierauf von der Mutterlauge getrennt, in wenig Wasser

gelöst und die Lösung abermals mit Alkohol gefällt. Das so gewonnene Boryl-Kaliumtartrat werde gesammelt und in einer Porcellanschale im Wasserbade getrocknet.

$$\underset{\substack{\text{Weinstein}\\(188)}}{C^4H^5KO^6} + \underset{\substack{\text{Borsäure}\\(62)}}{H^3BO^3} = \underset{\substack{\text{Borsäure-Weinstein}\\(214)}}{C^4H^4K(\overset{I}{B}O)O^6} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H^2O}$$

Eigenschaften. Das Boryl-Kaliumtartrat bildet eine weisse, amorphe, nicht hygroskopische, sauer reagirende und schmeckende Masse, welche in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich ist. Aus der wässerigen Lösung scheiden Mineralsäuren weder Borsäure noch Weinstein aus. Beim Erhitzen über 200° verwandelt sich das Boryl-Kaliumtartrat in Bor-Kaliumtartrat: $C^4H^2KBO^6$, welches in seiner Zusammensetzung dem bei 200° getrockneten Brechweinstein entspricht (s. S. 522).

Ein Gemenge aus Boryl-Kaliumtartrat mit Borsäure findet nach der französischen Pharmacopoe als *Tartarus solubilis* arzneiliche Verwendung. Zur Darstellung dieses Präparates verdampfe man die filtrirte Lösung von 1 Thle. Borsäure und 2 Thln. Weinstein in 12 Thln. kochenden Wassers im Wasserbade zur Trockne und zerreibe den amorphen Abdampfungsrückstand nach dem Erkalten.

Borax-Weinstein.

Syn.: *Tartarus boraxatus, Kalium tartaricum boraxatum, Cremor tartari solubilis.*

Geschichtliches. Der Borax-Weinstein ist zuerst von Le Févre im Jahre 1728 bereitet und arzneilich angewendet worden.

Darstellung. Der Borax-Weinstein der *Pharm. germ. Ed. III.* wird erhalten durch Auflösen von 2 Thln. Borax und 5 Thln. kalkfreien Weinsteins in 15 Thln. heissen destillirten Wassers, Filtriren der so erzielten Lösung und Eindampfen derselben im Wasserbade, bis sich aus der heissen, zähen Masse durch Ausziehen dünne Blätter formen lassen. Letztere trockene man alsdann bei mässiger Wärme noch vollständig aus, zerreibe sie zu Pulver und hebe dieses in wohlverschlossenen Gefässen auf. Die Ausbeute an Borax-Weinstein beträgt nach obigen Mengenverhältnissen circa 6 Thle.

Eigenschaften. Der nach obiger Vorschrift bereitete Borax-Weinstein bildet ein weisses, amorphes, sehr hygroskopisches Pulver, welches sich in gleich viel kaltem Wasser zu einer sauer reagirenden und schmeckenden Flüssigkeit löst. Dieser Borax-Weinstein ist kein einheitlicher Körper; es wäre denkbar, dass derselbe eine Verbindung von der Formel $C^8H^7K^2Na(B'O)^2O^{12}$ enthielte, deren Bildung durch nachstehende Gleichung illustrirt werden würde:

$$\underset{\substack{\text{Weinstein}\\(752)}}{4\,C^4H^5KO^6} + \underset{\substack{\text{Borax}\\(382)}}{(Na^2B^4O^7 + 10\,H^2O)} = \underset{\substack{\text{Borax-Weinstein}\\(900)}}{2\,[C^8H^7K^2Na(\overset{I}{B}O)^2O^{12}]} + \underset{\text{Wasser.}}{13\,H^2O}$$

Alkohol vom specif. Gewichte 0,81 entzieht dem Borax-Weinstein sowohl Weinsäure, als auch Borsäure. Mineralsäuren scheiden, in geringer Menge zugesetzt, aus der wässerigen Lösung des Präparates weder Borsäure noch Weinstein aus, deren Ausscheidung findet erst bei vermehrtem Säurezusatz, unter vollständiger Zersetzung des Präparates, statt. Weinsäure scheidet aus der Lösung des Borax-Weinsteins Weinstein aus. Die Abscheidung letzterer Verbindung findet auch statt bei längerer Aufbewahrung der wässerigen Lösung des Borax-Weinsteins.

Prüfung. Der Borax-Weinstein bilde ein weisses, trockenes Pulver, welches sich in der gleichen Menge Wasser vollkommen klar löst. Durch Vermischen mit einem mehrfachen Volumen starken Schwefelwasserstoffwassers erleide diese wässerige Lösung keine Veränderung, auch nicht auf weiteren Zusatz von Ammoniakflüssigkeit: Metalle —.

Die 1 : 10 bereitete wässerige Lösung des zu prüfenden Präparates werde durch Ammoniumoxalat- oder Oxalsäurelösung (ohne Ammoniakzusatz), auch nach längerem Stehen, nicht getrübt: Calciumverbindungen —, ebensowenig werde in obiger Lösung durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung: Sulfate —, eine Trübung hervorgerufen. Salpetersäurehaltige Silbernitratlösung veranlasse nur eine schwache Trübung.

Der Borax-Weinstein und der Borsäure-Weinstein finden nur arzneiliche Anwendung.

Eisenweinstein.

Syn.: *Tartarus ferratus, Ferro-Kalium tartaricum.*

Geschichtliches. Der Eisenweinstein wurde bereits im Anfange des 17. Jahrhunderts als *Tartarus chalybeatus* durch Angelus Sala dargestellt. Mit diesem Präparate stimmen im Wesentlichen überein die später nach anderen Vorschriften bereiteten und als *Tartarus ferruginosus*, *Mars solubilis*, *Globuli martiales*, *Boules de Nancy*, Stahlkugeln etc. bezeichneten Producte.

a) Roher Eisenweinstein.

Tartarus ferratus crudus.

Darstellung. 1 Thl. Eisenfeile und 5 Thle. rohen, gepulverten Weinsteins werden in einem irdenen Gefässe mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührt und letzterer alsdann an einem mässig warmen Orte, unter häufigem Umrühren und Ersetzen des verdampfenden Wassers, so lange digerirt, bis die Masse eine gleichmässig schwarze Farbe angenommen hat und sich eine Probe derselben zum grössten Theile in Wasser mit grünschwarzer Farbe löst. Alsdann trockne man die Masse an einem mässig warmen Orte vollständig aus und verwandle sie in ein Pulver.

Bei der Einwirkung von feuchtem Weinstein auf Eisenfeile entsteht unter Wasserstoffentwickelung zunächst eine weisse, körnige, in Wasser nur wenig lösliche Masse, welche im Wesentlichen aus Eisenoxydul-Kaliumtartrat: $(C^4H^4KO^6)^2Fe$, besteht. Durch Einwirkung der Luft, welche man bei der Darstellung des Eisenweinsteins durch häufiges Umrühren und durch mässiges Erwärmen zu fördern sucht, geht dieses zunächst gebildete, in Wasser schwer lösliche, weisse Salz allmälig in schwarzbraunes, leicht lösliches, Ferryl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(Fe^IO)O^6$ [Ferryl = (Fe^IO)], über. Steigt bei der Bereitung des Eisenweinsteins die Temperatur wesentlich über 50° C., so findet eine Rückverwandlung des allmälig erzeugten Eisenoxydsalzes in Eisenoxydulsalz, auf Kosten der Weinsäure, statt.

Eigenschaften. Der rohe Eisenweinstein bildet ein amorphes Pulver von schwarzgrüner, mit der Länge der Zeit braun werdender Farbe. Derselbe besteht bei richtiger Bereitung zum grössten Theile aus Ferryl-Kaliumtartrat: $C^4H^4K(Fe^IO)O^6$, dem wechselnde Mengen von Eisenoxydul-Kaliumtartrat: $(C^4H^4KO^6)^2Fe$, Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, metallischem Eisen, basischen Eisentartraten und Calciumtartrat (aus dem angewendeten rohen Weinsteine stammend) beigemengt sind.

Prüfung. Der rohe Eisenweinstein sei in 16 Thln. kalten Wassers zum grössten Theile mit schwärzlich-grüner Farbe löslich. Die Menge des Ungelösten betrage nicht mehr als 10 bis 15 Proc.

Der rohe Eisenweinstein dient besonders zur Herstellung der sogenannten Stahl- oder Eisenbäder.

b) **Reiner Eisenweinstein:** $C^4H^4K(Fe'O)O^6$ oder

$$C^2H^2(OH)^2 \begin{cases} CO\,.\,OK \\ CO\,.\,O(Fe'O). \end{cases}$$

Moleculargewicht: 259.

(In 100 Thl., C: 18,53: H: 1,54; O: 37,07; K: 15,06; FeO: 27,80.)

Syn.: *Tartarus ferratus purus*, Ferryl-Kaliumtartrat.

Darstellung. Das aus 80 Thln. Eisenoxydsulfatlösung vom specif. Gewichte 1,428 bis 1,430, wie I. anorg. Thl., S. 774 angegeben, dargestellte und **sorgfältig ausgewaschene** Eisenhydroxyd werde mit 28 Thln. reinen, kalkfreien Weinsteins gemischt und die Masse alsdann unter Abschluss des Lichtes bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur so lange digerirt, bis das Eisenhydroxyd sich nahezu vollständig gelöst hat. Die Lösung werde hierauf filtrirt und die braune Flüssigkeit bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne eingedampft:

$$\underset{\substack{\text{Weinstein} \\ (376)}}{2\,C^4H^5KO^6} + \underset{\substack{\text{Eisenhydroxyd} \\ (214)}}{Fe^2(OH)^6} = \underset{\substack{\text{Ferryl-Kaliumtartrat} \\ (518)}}{2\,C^4H^4K(\overset{\prime}{Fe}O)O^6} + \underset{\text{Wasser.}}{4\,H^2O}$$

Nicht selten bewirkt man das Trocknen des Eisenweinsteins auch derartig, dass man die zum dicken Syrup eingedampfte Lösung mittelst eines Pinsels auf Glasplatten streicht und die Masse hierauf an einem mässig warmen Orte austrocknen lässt. Der Eisenweinstein resultirt auf diese Weise in dünnen Lamellen — als **Blätterpräparat** —.

Bei der Darstellung des Eisenweinsteins ist die Einwirkung des Lichtes und eine über 50° C. liegende Temperatur zu vermeiden, da anderenfalls leicht eine Reduction des Ferryl-Kaliumtartrats zu Ferro-Kaliumtartrat auf Kosten der Weinsäure stattfindet.

28 Thle. Weinstein werden nach obigen Angaben eine Ausbeute von etwa 38 Thln. Eisenweinstein liefern.

Eigenschaften. Der reine Eisenweinstein oder das Ferryl-Kaliumtartrat bildet eine schwärzlich-grüne Masse, welche in dünner Schicht (Lamellenform) das Licht mit rothbrauner Farbe durchlässt. In Wasser löst sich das Salz mit rothbrauner Farbe auf zu einer neutralen, etwas süsslich, kaum eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. In Alkohol ist der Eisenweinstein nicht löslich.

Schon wenig über 100° erleidet das trockene Ferryl-Kaliumtartrat unter Abgabe von Wasser und Kohlensäureanhydrid, sowie unter Bildung von unlöslichen, Eisenoxydulsalz enthaltenden Verbindungen, eine Zersetzung. Eine ähnliche Zersetzung vollzieht sich auch beim anhaltenden Kochen der wässerigen Auflösung des Präparates. Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Eisenweinsteins ein basisches Eisensalz aus, welches sich in einem Ueberschusse der betreffenden Säure wieder auflöst.

Aetzende und kohlensaure Alkalien bewirken in der Kälte keine Fällung, erst beim Kochen findet eine Abscheidung von Eisenhydroxyd statt. Schwefelwasserstoff verursacht die Bildung von schwarzem Schwefeleisen; fügt man jedoch vorher Salzsäure zu, so erfolgt nur eine rein weisse Fällung von ausgeschiedenem Schwefel.

Versetzt man die wässerige Lösung des Eisenweinsteins mit Ferrocyankalium- oder mit Rhodankaliumlösung, so tritt nicht die für die Eisenoxydsalze charakteristische Blau-, bezüglich Rothfärbung ein, letztere erfolgen jedoch sofort auf Zusatz von etwas Salzsäure.

Prüfung. Die Reinheit des als innerliches Arzneimittel dienenden Eisenweinsteins charakterisirt sich durch die vollkommene Löslichkeit in 5 Thln. kalten Wassers, sowie durch das im Vorstehenden angegebene Verhalten gegen Agentien.

2. Links-Weinsäure.

(Antiweinsäure.)

Die Links-Weinsäure, welche durch Zerlegung der Traubensäure (s. dort) gewonnen wird, stimmt in allen ihren Eigenschaften nahezu mit der Rechts-Weinsäure überein. Bei gleicher Krystallform und gleichen Löslichkeitsverhältnissen unterscheiden sich diese beiden Säuren hauptsächlich nur durch das entgegengesetzte Auftreten der hemiëdrischen Flächen und durch entgegengesetztes Drehungsvermögen. Während die hemiëdrischen Flächen bei der Rechts-Weinsäure und bei den Rechts-Tartraten auf der rechten Seite der Krystalle liegen, befinden sich dieselben bei der Links-Weinsäure und bei den Links-Tartraten auf der linken. Die beiderseitigen Krystalle verhalten sich somit wie rechts zu links oder wie das Bild zum Spiegelbilde. Die Lösung der Links-Weinsäure und der Links-Tartrate dreht ferner den polarisirten Lichtstrahl genau so weit nach links, als die Lösungen der Rechts-Weinsäure und der Rechts-Tartrate denselben unter den gleichen Bedingungen nach rechts ablenken.

Beim Erhitzen und gegen Agentien verhalten sich Rechts- und Links-Weinsäure vollkommen gleich, ebenso liefern beide Säuren vollkommen entsprechende Salze mit gleichem Wassergehalte und von gleicher Löslichkeit. Nur in Verbindung mit optisch activen Basen treten zwischen Rechts- und Links-Weinsäure gewisse Verschiedenheiten auf. So macht sich z. B. in den beiderseitigen Salzen des Chinins, Cinchonins, Strychnins und Brucins sowohl eine Verschiedenheit in der Krystallform, als auch in dem Krystallwassergehalte und in der Löslichkeit bemerkbar.

3. Inactive Weinsäure.

(Mesoweinsäure.)

Die optisch inactive Weinsäure entsteht, wie bereits S. 506 erwähnt, bei längerem Erhitzen von Rechts-Weinsäure mit $^1/_{10}$ ihres Gewichtes Wasser auf 165° C. Sie wird ferner, neben Traubensäure, gebildet beim Erhitzen von rechts-weinsaurem Cinchonin auf 175° C., bei der Oxydation von Lävulose, Sorbin und Erythrit mit verdünnter Salpetersäure, bei der Oxydation der Maleïnsäure mittelst verdünnter, kalter Kaliumpermanganatlösung, sowie bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dibrombernsteinsäure, neben Traubensäure (vergl. S. 501). Auch bei der Oxydation des Phenols in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat (bei 0°) wird inactive Weinsäure gebildet.

Die inactive Weinsäure ist der Traubensäure sehr ähnlich. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in langen, prismatischen Krystallen, die schon im Exsiccator verwittern. Entwässert, schmilzt sie bei 140 bis 143° C. Sie löst sich in 0,8 Thln. Wasser. Ihre Lösung, sowie die ihrer Salze ist ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Von der ebenfalls optisch inactiven Trauben-

säure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie nicht, wie diese direct in active Weinsäuren gespalten werden kann, und ihre Lösung nicht durch Gypswasser gefällt wird.

Wird die inactive Weinsäure mit wenig Wasser auf 175° C. erhitzt, so geht sie zum Theil in Traubensäure über.

Das saure Kaliumsalz der inactiven Weinsäure: $C^4H^5KO^6$, ist leicht in Wasser (1 : 8) löslich. Das Calciumsalz: $C^4H^4CaO^6 + 3H^2O$, das Silbersalz: $C^4H^4Ag^2O^6 + H^2O$, und das Bleisalz: $C^4H^4PbO^6 + H^2O$ unterscheiden sich von den entsprechenden Rechts- und Linkstartraten im Wassergehalt.

4. Traubensäure.

$C^8H^{12}O^{12} + 2H^2O$ oder $[rC^4H^6O^6 + lC^4H^6O^6 + 2H^2O]$.

Syn.: *Acidum uvicum*, *Acidum paratartaricum*, Paraweinsäure, Vogesensäure.

Die Traubensäure wurde im Jahre 1822 von Kestner in Thann (an den Vogesen) bei der fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure entdeckt. Obschon aller rohe Weinstein kleine Mengen von traubensaurem Salze enthält, so werden doch die Hauptmengen der zuweilen in den Mutterlaugen von der Weinsäurefabrikation auftretenden Traubensäure erst durch Umwandlung von Weinsäure (beim Eindampfen ihrer Lösungen, namentlich bei Gegenwart von Thonerde) gebildet. Die der fabrikmässig dargestellten Weinsäure bisweilen beigemengte Traubensäure lässt sich leicht von ersterer mechanisch trennen, da die Krystalle der Traubensäure bei gelinder Wärme verwittern und in Folge dessen undurchsichtig werden, während die Weinsäurekrystalle dabei ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit bewahren.

Die Traubensäure wird ferner gebildet bei der Oxydation von Mannit, Dulcit, Inulin, Lävulose und Schleimsäure (vergl. auch S. 503) mit verdünnter Salpetersäure, bei der Oxydation von Fumarsäure mit Kaliumpermanganat, beim Kochen der Isodibrombernsteinsäure (s. S. 495) mit Silberoxyd, sowie beim längeren Erhitzen von Rechts-Weinsäure mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes Wasser auf 175° C.

Auch durch Reduction der Glyoxalsäure mit Zinkstaub und Essigsäure, sowie durch Kochen von Glyoxal (s. S. 305) mit Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure wird Traubensäure (Glycoweinsäure) gebildet:

$$\underset{\text{Glyoxal}}{2C^2H^2O^2} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{4CNH} + 4HCl + 8H^2O = \underset{\text{Traubensäure.}}{C^8H^{12}O^{12}} + 4NH^4Cl$$

Die Traubensäure krystallisirt in triklinen Prismen vom specif. Gewichte 1,69, die in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verwittern und bei 100° das Krystallwasser vollständig verlieren. Bei 20° C. löst sich die krystallisirte Säure in 4,84 Thln. Wasser zu einer sauer reagierenden und schmeckenden, optisch inactiven Flüssigkeit. Wasserfrei schmilzt die Traubensäure bei 205 bis 206° C.

Die Traubensäure ist zu betrachten als eine Verbindung gleicher Molecüle Rechts- und Links-Weinsäure, entsprechend der Formel $(rC^4H^6O^6 + lC^4H^6O^6 + 2H^2O)$. Vermischt man concentrirte Lösungen beider Säuren, so tritt merkliche Erwärmung ein und findet sogleich eine Abscheidung reichlicher Mengen von Traubensäure statt. Ebenso entstehen traubensaure Salze, wenn man die Lösungen äquivalenter Mengen der Salze von Rechts- und Links-Weinsäure mit einander mischt. Schmilzt man ferner gleiche Gewichtsmengen der bei 48° C. schmelzenden Dimethyläther der Rechts- und Links-Weinsäure:

$C^4H^4O^6(CH^3)^2$, zusammen, oder löst sie in Methylalkohol, so resultirt der bei 85° C. schmelzende Traubensäure-Dimethyläther. Um umgekehrt die Traubensäure in ihre beiden Componenten wieder zu zerlegen, sättigt man saures traubensaures Natrium mit Ammoniak und lässt die Lösung des gebildeten Doppelsalzes langsam verdunsten. Hierbei scheiden sich allmälig grosse rhombische Krystalle des Doppelsalzes: $C^4H^4Na(NH^4)O^6 + 4H^2O$, aus, von denen die eine Hälfte rechtshemiëdrische Flächen zeigt und identisch ist mit Rechts-Natrium-Ammoniumtartrat, während die andere Hälfte der Krystalle, welche linkshemiëdrische Flächen besitzt $\left(\text{die Flächen} + \frac{P}{2}\right.$ und $\left.- \frac{P}{2} \text{ in Fig. 41 und 42}\right)$ genau das Spiegelbild der ersteren darstellt. Die Lösung des ersteren Salzes dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und liefert bei der Zerlegung des durch Chlorcalcium gefällten Calciumsalzes

Fig. 41.

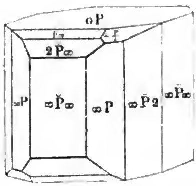
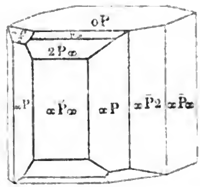


Fig. 42.



Rechts-Weinsäure, während die des letzteren die Polarisationsebene gleich weit nach links ablenkt und bei entsprechender Behandlung Links-Weinsäure liefert.

Auch durch Gährung kann die Traubensäure zerlegt werden. Versetzt man nämlich die Lösung derselben mit etwas Alkaliphosphat und einigen Sporen des Schimmelpilzes (*Penicillium glaucum*), so tritt eine Gährung ein, die zunächst die Traubensäure in Rechts- und Links-Weinsäure spaltet und alsdann die Rechts-Weinsäure zersetzt, während die Links-Weinsäure dadurch nicht verändert wird.

Bei höherer Temperatur und gegen Agentien verhält sich die Traubensäure der Weinsäure sehr ähnlich. Chlorcalcium- und Gypslösung erzeugen jedoch in wässeriger Traubensäurelösung einen Niederschlag von traubensaurem Calcium, welches in Essigsäure und in Salmiaklösung unlöslich ist, während freie Weinsäure jene Lösungen nicht fällt, und ferner das aus Tartraten abgeschiedene Calciumtartrat in Essigsäure und in Salmiak löslich ist (s. S. 507).

Die traubensauren Salze — Racemate — sind im Allgemeinen den entsprechenden weinsauren Salzen sehr ähnlich. Dieselben zeigen jedoch nie hemiëdrische Flächen und ihre Lösung ist optisch inactiv.

Saures Kaliumracemat: $C^4H^5KO^6$, bildet rhombische, 1 : 180 bei 19° C. lösliche Krystalle. Neutrales Kaliumracemat: $C^4H^4K^2O^6 + 2H^2O$, krystallisirt monoklin; es ist in Wasser leicht löslich. Calciumracemat $C^4H^4CaO^6 + 4H^2O$, bildet nadelförmige, in Essigsäure unlösliche Krystalle.

Die mit der Weinsäure homologen Säuren, welche durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf die Dibromsubstitutionsproducte der entsprechenden

Säuren der Oxalsäurereihe dargestellt werden (vergl. S. 501), sind bis jetzt nur wenig bekannt.

Itamalsäure: $C^5H^8O^6$, und Citramalsäure: $C^5H^8O^6$, bilden zerfliessliche, amorphe Massen. Dioxyadipinsäure: $C^6H^{10}O^6$, Dioxykorksäure: $C^8H^{14}O^6$, und Dioxysebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^6$, bilden syrupartige, schwer krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Massen.

ι) Zweibasische und fünfatomige Säuren: $C^nH^{2n-2}O^7$.

Zu dieser Gruppe von Alkoholsäuren, den Trioxydicarbonsäuren, gehören folgende Verbindungen:

Links-Trioxyglutarsäure (Aposorbinsäure): $C^5H^8O^7$, oder $C^3H^3(OH)^3\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Dieselbe entsteht neben Traubensäure und inactiver Weinsäure bei der Oxydation des Sorbins, sowie der Links-Arabinose (s. S. 261) und des Isodulcits (s. S. 267) mittelst Salpetersäure. Farblose, in Wasser leicht lösliche, linksdrehende Blättchen, die gegen 127° C. unter Zersetzung schmelzen. Inactive Trioxyglutarsäure entsteht bei der Oxydation der Xylose (s. S. 262) mit Salpetersäure; farblose Tafeln vom Schmelzp. 152° C. Eine hiermit isomere Säure, welche leicht in das bei 171 bis 172° C. schmelzende Anhydrid: $C^5H^6O^6$, übergeht, wird durch Oxydation der Ribonsäure (s. S. 487) mit Salpetersäure erhalten.

Trioxyadipinsäure: $C^6H^{10}O^7$ oder $C^4H^5(OH)^3(CO.OH)^2$, entsteht durch Oxydation des Metasaccharins (1 Thl.) mit Salpetersäure (2 Thle. von 1,2 spec. Gew.). Blättchen, bei 146° C. schmelzend. Ziemlich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich.

Saccharonsäure: $C^4H^5(OH)^3(CO.OH)^2$, wird durch Oxydation des Saccharins (s. S. 488) mit starker Salpetersäure gebildet. Farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die leicht unter Abspaltung von Wasser in die einbasische, linksdrehende, bei etwa 150° C. schmelzende Lactonsäure, das Saccharon: $C^6H^8O^6$, übergehen.

Glycuronsäure: $C^6H^{10}O^7$, entsteht neben Euxanthon beim Erhitzen der Euxanthinsäure (s. dort) mit 2 procentiger Schwefelsäure auf 140° C. Sie tritt ferner als Spaltungsproduct der Urochloralsäure (s. S. 296), der Urobutylchloralsäure (s. S. 305), der Camphoglycuronsäure: $C^{16}H^{24}O^8$, der Phenylglycuronsäure etc. beim Kochen mit verdünnten Säuren auf. Letztere Verbindungen finden sich im Harn nach dem Genuss von Chloral, Butylchloral, Campher, Phenol. Glycuronsäure entsteht ferner bei der Reduction der Rechts-Zuckersäure mit Natriumamalgam. — Syrup. Geht beim Erwärmen leicht in eine Lactonsäure, $C^6H^8O^6$, über, die in farblosen, bei 175 bis 178° C. schmelzenden, rechtsdrehenden ($\alpha_D = +19{,}25$) Tafeln krystallisirt. Durch Bromwasser wird die Glycuronsäure in Zuckersäure, durch Salpetersäure oder Chromsäure in Camphersäure verwandelt. Dieselbe reducirt Fehling'sche Kupferlösung. Natriumamalgam führt sie in Gulonsäure (s. S. 489) über.

ϰ) Zweibasische und sechsatomige Säuren:

$$C^nH^{2n-2}O^8 \text{ oder } C^nH^{2n-4}\begin{cases}(OH)^4\\(CO.OH)^2\end{cases}.$$

Dioxyweinsäure: $C^4H^6O^8$ oder $\begin{matrix}C(OH)^2-CO.OH\\|\\C(OH)^2-CO.OH\end{matrix}$, Tetraoxybernsteinsäure, entsteht durch Einwirkung von N^2O^3 auf eine abgekühlte äthe-

rische Lösung von Brenzcatechin, Guajacol, Protocatechusäure und Nitroweinsäure. Sie wird ferner gebildet, wenn man eine ätherische, 1 : 1 bereitete Lösung von Nitroweinsäure (s. S. 506) mit wenig Alkohol, der zuvor mit N^2O^3 gesättigt ist, versetzt und die Mischung einige Tage stehen lässt. Beim Schütteln mit Sodalösung scheidet sich dann das schwer lösliche Natriumsalz der Dioxyweinsäure aus. Die Säure selbst schmilzt bei 98° C. unter Zersetzung. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält sich die Dioxyweinsäure als Diketonsäure, d. h. als eine die Ketongruppe: CO, zweimal enthaltende Säure:

$$\begin{array}{l} CO-CO\,.\,OH \\ | \\ CO-CO\,.\,OH \end{array} + 2\,H^2O.$$

Das Natriumsalz der Disulfosäure ihres Phenylhydrazons:

$$\begin{array}{l} CO\,.\,OH-C:N^2H-C^6H^4\,.\,SO^3Na \\ \qquad\quad | \\ CO\,.\,OH-C:N^2H-C^6H^4\,.\,SO^3Na \end{array},$$

findet als gelber Farbstoff: Tartrazin, Verwendung.

Die weiteren Säuren, welche dieser Gruppe von Alkoholsäuren angehören, sind als stereoisomere Tetraoxyadipinsäuren aufzufassen; sie entsprechen der Formel $C^6H^{10}O^8$ oder $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases}$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefern sie Adipinsäure (s. S. 458).

Rechts-Zuckersäure: $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{cases}$, entsteht bei der Oxydation von Rechts-Gluconsäure, Rohrzucker, Mannit, Traubenzucker, Stärke und anderen Kohlehydraten mittelst Salpetersäure. Zur Darstellung erwärmt man 2 Thle. Rohrzucker mit 7 Thln. Salpetersäure von 1,27 specif. Gewicht bis zur beginnenden Gasentwickelung, lässt dann die Flüssigkeit auf 50° C. abkühlen und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die Entwickelung rothbrauner Dämpfe aufgehört hat. Die Masse wird mit einem halben Volum Wasser verdünnt, die Lösung von der auskrystallisirten Oxalsäure getrennt, mit K^2CO^3 neutralisirt und dann mit Essigsäure stark angesäuert. Nach längerem Stehen scheidet sich saures zuckersaures Kalium: $C^6H^9KO^8$, aus, welches durch Umkrystallisiren zu reinigen ist. Die freie Säure kann aus dem Cadmiumsalz (aus dem neutralen Kaliumsalz durch $CdCl^2$ gefällt) durch H^2S abgeschieden werden. Sie bildet eine gummiartige, nicht krystallisirbare, zerfliessliche Masse, welche auch in Alkohol leicht löslich ist. Wenig über 100° C. beginnt die Zuckersäure bereits sich unter Bräunung zu zersetzen. Bei längerem Stehen der syrupförmigen Zuckersäure geht dieselbe in das bei 130 bis 132° C. schmelzende, rechtsdrehende Anhydrid: $C^6H^8O^7$, über. Alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch dieselbe reducirt. Bei weiterer Oxydation geht die Zuckersäure zunächst in Rechts-Weinsäure und schliesslich in Oxalsäure über. HJ und Phosphor erzeugen Adipinsäure.

Das saure zuckersaure Kalium: $C^6H^9KO^8$, und das saure zuckersaure Ammonium: $C^6H^9(NH^4)O^8$, sind in kaltem Wasser schwer löslich und daher leicht krystallisirbar.

Die bei der Oxydation der Links-Gluconsäure, bezw. der inactiven Gluconsäure (s. S. 489) mit Salpetersäure gebildete Links-Zuckersäure und inactive Zuckersäure sind der gewöhnlichen Rechts-Zuckersäure, bis auf das optische Verhalten, sehr ähnlich.

Norisozuckersäure: $C^4H^4(OH)^4(CO\,.\,OH)^2$, entsteht aus salzsaurem Glycosamin (s. dort) durch Oxydation mit Salpetersäure. Syrup, welcher beim Kochen in das als Isozuckersäure bezeichnete Anhydrid: $C^6H^8O^7$, übergeht. Diese Isozuckersäure bildet farblose, rechtsdrehende, leicht lösliche, bei 185° C. schmelzende, rhombische Krystalle. Bei der Destillation zerfällt sie in CO^2, H^2O und Brenzschleimsäure.

Links-Mannozuckersäure: $C^4H^4(OH)^4(CO.OH)^2$ (Metazuckersäure), wird durch Oxydation von Links-Arabinosecarbonsäure oder von Links-Mannonsäure (s. S. 489) mit Salpetersäure gebildet. Geht leicht in das linksdrehende Lacton, $C^6H^6O^6 + 2H^2O$, über, welches wasserhaltig bei 68° C., wasserfrei bei 180° C. schmilzt.

Die durch Oxydation von Rechts-Mannit, -Mannose und -Mannonsäure mit Salpetersäure gebildete Rechts-Mannozuckersäure geht ebenfalls leicht in ein bei 180 bis 192° C. schmelzendes, rechtsdrehendes Anhydrid: $C^6H^6O^6 + 2H^2O$, über. Das Anhydrid der inactiven Mannozuckersäure: $C^6H^6O^6$, welches durch Vereinigung gleicher Molecüle Rechts- und Links-Mannozuckersäureanhydrid entsteht, bildet lange, bei 190° C. schmelzende Prismen.

Ueber Parazuckersäure s. Glycyrrhizin.

Schleimsäure: $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$. Diese mit den Zuckersäuren isomere Säure entsteht bei der Oxydation von Milchzucker, Lactose, Dulcit und von fast allen Gummiarten und Pflanzenschleimen mittelst Salpetersäure. Zur Darstellung erwärmt man 100 g Milchzuckerpulver mit 1200 ccm Salpetersäure von 1,15 specif. Gewicht auf dem Wasserbade, dampft bis zu 200 ccm ein, lässt erkalten, fügt 200 ccm Wasser zu, filtrirt nach einigen Tagen die ausgeschiedene Schleimsäure ab und wäscht sie mit kaltem Wasser aus. Ausbeute 30 Proc. Sie bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich ist. Die Schleimsäure schmilzt unter Zersetzung bei 210° C. und geht bei stärkerem Erhitzen in Furfurancarbonsäuren: $C^4H^3O—CO.OH$, in Pyroschleimsäure: $C^5H^4O^3$, und in wenig Isopyroschleimsäure: $C^5H^4O^3$, über:

$$C^6H^{10}O^8 = C^5H^4O^3 + CO^2 + 3H^2O.$$

Die Pyro- oder Brenzschleimsäure krystallisirt in farblosen Blättchen oder Nadeln, welche bei 134° C. schmelzen und bereits unterhalb dieser Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Die damit isomere Isopyroschleimsäure schmilzt schon bei 82° C. und sublimirt bereits unterhalb 100° C.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser geht die Schleimsäure in ihr Anhydrid, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche Paraschleimsäure: $C^6H^8O^7$, über. Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht aus Schleimsäure zunächst Traubensäure und aus dieser schliesslich Oxalsäure. HJ und Phosphor erzeugen Adipinsäure.

Die Schleimsäure reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Mit starker Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 100° C. längere Zeit erhitzt, oder lange Zeit mit verdünnter Mineralsäure gekocht, liefert die Schleimsäure Furfurandicarbonsäure oder Dehydroschleimsäure: $C^4H^2O(CO.OH)^2$. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Sublimirt ohne zu schmelzen.

Durch Erhitzen mit wässeriger Pyridinlösung geht die Schleimsäure in die damit isomere, bei 166 bis 171° C. schmelzende Alloschleimsäure über. Dieselbe löst sich in 10 bis 12 Thln. siedenden Wassers. Mit der Schleimsäure ist ferner die leicht lösliche, bei 158° C. schmelzende, rechtsdrehende Taloschleimsäure, welche durch Oxydation von Talonsäure (s. S. 489) mit Salpetersäure gebildet wird, isomer.

λ) Dreibasische und vieratomige Säuren:

$$C^nH^{2n-4}O^7 \text{ oder } C^nH^{2n-2}\begin{cases}OH\\(CO.OH)^3\end{cases}$$

(Citronensäurereihe.)

Von dreibasischen und vieratomigen Säuren der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-4}O^7$ ist nur die Citronensäure: $C^6H^8O^7$ oder $C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, von praktischem Interesse. Dieselbe ist aufzufassen als die Oxysäure der dreibasischen Tricarballylsäure (s. S. 461):

$CH^2—CO.OH$	$CH^2—CO.OH$
$CH—CO.OH$	$C(OH)—CO.OH$
$CH^2—CO.OH$	$CH^2—CO.OH$
Tricarballylsäure	Oxytricarballylsäure oder
$C^3H^5(CO.OH)^3$	Citronensäure $C^3H^4(OH)(CO.OH)^3$.

Citronensäure:

$$C^6H^8O^7 + H^2O \text{ oder } C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{cases} + H^2O.$$

Moleculargewicht: 210.

(In 100 Thln.: C: 34,29; H: 3,81; O: 53,33; H^2O: 8,57.)

Syn.: *Acidum citricum*, Oxytricarballylsäure.

Geschichtliches. Die Citronensäure ist im Jahre 1784 durch Scheele im krystallisirten Zustande dargestellt worden, nachdem Retzius bereits im Jahre 1776 ihre Verschiedenheit von der Weinsäure dargethan hatte.

Vorkommen. Die Citronensäure findet sich sowohl im freien Zustande, als auch gebunden an Kalium und Calcium, häufig begleitet von Weinsäure und von Aepfelsäure, sehr verbreitet in der Natur vor. Frei und mit wenig oder gar keiner Aepfelsäure vermischt, kommt die Citronensäure vor in den Früchten von *Vaccinium Vitis Idaea* (Preisselbeere), *Vaccinium oxycoccos*, *Ribes rubrum*, *Prunus padus* und besonders rein und reichlich in den nicht ganz reifen Früchten der echten Citrone (*Citrus medica*), der Limone (*Citrus limonum*) und der Bergamotte (*Citrus bergamia*). Die Citronensäure findet sich jedoch nicht allein in zahlreichen Beeren- und anderen Früchten, wie z. B. in den Kirschen, Hagebutten, Himbeeren, Stachel-, Erd-, Maul-, Heidelbeeren, den Tamarinden etc., sondern auch in Wurzeln, Blättern und Rinden verschiedener Pflanzen. So kommt sie z. B. vor, gebunden an Kalium und Calcium, in den Blättern von *Cerasus acida*, *Aconitum lycoctonum*, *Nicotiana tabacum*, *Lactuca sativa* und *virosa*, *Chelidonium majus* etc., in den Knollen der Kartoffel, von *Helianthus tuberosus* und *Dahlia pinnata*, in den Zwie-

beln von *Allium cepa*, in den Runkelrüben, in der Krappwurzel, in der Rinde von *Pyrus malus*, von *Aesculus hippocastanum*, in den Eicheln, in dem Samen der Lupinen, Erbsen, Bohnen, Wicken etc.

In geringer Menge findet sich die Citronensäure auch als normaler Bestandtheil der Kuhmilch.

Bildung. Die künstliche Darstellung der Citronensäure kann in folgender Weise zur Ausführung gelangen: 1. Symmetrisches Dichloraceton werde durch Erwärmen mit concentrirter wässeriger Blausäure in Dichloracetoncyanhydrin übergeführt, dieses durch Kochen mit Salzsäure in Dichloroxyisobuttersäure verwandelt, aus letzterer durch Einwirkung von Cyankalium Dicyanoxyisobuttersäure und aus dieser durch Kochen mit Salzsäure schliesslich Citronensäure gebildet:

$$\begin{matrix} \begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\!\!>CO & \begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} & \begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix} \\ \text{Dichloraceton} & \text{Dichloraceton-cyanhydrin} & \text{Dichloroxyiso-buttersäure} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \begin{matrix}CH^2(CN)\\CH^2(CN)\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix} & \begin{matrix}CH^2\text{—}CO\,.\,OH\\ >C<\!\!\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\\CH^2\text{—}CO\,.\,OH\end{matrix} \\ \text{Dicyanoxyisobuttersäure} & \text{Citronensäure.} \end{matrix}$$

2. Durch successive Behandlung von Acetondicarbonsäure mit Blausäure und Salzsäure:

$$\begin{matrix} \begin{matrix}CH^2\text{—}CO\,.\,OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^2\text{—}CO\,.\,OH\end{matrix} & \begin{matrix}CH^2\text{—}CO\,.\,OH\\ |\\ C<\!\!\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}\\ |\\ CH^2\text{—}CO\,.\,OH\end{matrix} & \begin{matrix}CH^2\text{—}CO\,.\,OH\\ |\\ C<\!\!\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\\ |\\ CH^2\text{—}CO\,.\,OH\end{matrix} \\ \text{Acetondicarbonsäure} & \text{Acetondicarbonsäure-cyanhydrin} & \text{Citronensäure.} \end{matrix}$$

Die Acetondicarbonsäure lässt sich synthetisch durch Ueberführung von γ-Chlor-Acetessigäther (s. dort) in γ-Cyan-Acetessigäther mittelst Cyankalium und Kochen dieses Reactionsproductes mit Salzsäure darstellen:

$$\begin{matrix} \begin{matrix}CH^2Cl\\ |\\ CO\\ |\\ CH^2\text{—}CO\,.\,OC^2H^5\end{matrix} & \begin{matrix}CH^2\,.\,CN\\ |\\ CO\\ |\\ CH^2\text{—}CO\,.\,OC^2H^5\end{matrix} & \begin{matrix}CH^2\text{—}CO\,.\,OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^2\text{—}CO\,.\,OH\end{matrix} \\ \gamma\text{-Chlor-Acetessigäther} & \gamma\text{-Cyan-Acetessigäther} & \text{Acetondicarbonsäure.} \end{matrix}$$

3. Auch durch Behandlung des Triäthyläthers der Aepfelsäure:

$$C^2H^3(OC^2H^5)\begin{cases}CO\,.\,OC^2H^5\\CO\,.\,OC^2H^5\end{cases},$$

mit Natrium und Umsetzung des gebildeten natriumhaltigen Productes mit Monobromessigäther scheint Citronensäure, bezüglich deren Aethyläther, gebildet zu werden.

Citronensäure wird ferner gebildet bei der Gährung von Traubenzuckerlösung durch *Citromycetes glaber* und *C. Pfefferianus*.

Darstellung. Zur technischen Gewinnung von Citronensäure dient ausschliesslich der Saft der unreif abfallenden oder sonst als solche nicht verkäuflichen Citronen, welcher etwa 6 bis 7 Proc. freier Citronensäure neben kleinen Mengen citronensaurer Salze enthält. Der Citronensaft wird am Pro-

ductionsorte (Italien, Sicilien, Spanien, Sandwich- und Gesellschaftsinseln) nur zum kleinsten Theile direct auf Citronensäure verarbeitet, sondern wird meist im eingedampften Zustande oder in Gestalt von trocknem Calciumcitrat in den Handel gebracht, um alsdann in Deutschland, England, Frankreich, San Francisco etc. weiter verarbeitet zu werden.

Behufs Gewinnung von Calciumcitrat wird der mit Eiweiss geklärte Citronensaft in der Kochhitze soweit mit Kreide und schliesslich mit Kalkmilch neutralisirt, dass die Flüssigkeit nur noch sehr schwach saure Reaction zeigt. Der auf diese Weise erzeugte dichte, krystallinische Niederschlag: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$, welcher in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in kochendem, wird alsdann von der siedenden Flüssigkeit getrennt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, mit Centrifugen ausgeschleudert und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure in sehr geringem Ueberschusse in der Wärme zersetzt:

$$[(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O] + 3H^2SO^4 = 2[C^6H^8O^7 + H^2O] + 3CaSO^4 + 2H^2O$$

Calciumcitrat — Citronensäure.

Die von dem ausgeschiedenen Calciumsulfat getrennte und geklärte Citronensäurelösung wird anfänglich auf freiem Feuer, schliesslich im Vacuum zur Krystallisation eingedampft, und die abgeschiedenen Krystalle werden alsdann durch Umkrystallisation, unter Benutzung von Thierkohle, gereinigt.

Eigenschaften. Die Citronensäure krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser: $C^6H^8O^7 + H^2O$, in grossen, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen vom specif. Gewichte 1,617. In trockener Luft erleiden die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, bei 30 bis 40° C., sowie beim Aufbewahren über Schwefelsäure tritt jedoch oberflächliche Verwitterung ein. Die zunächst bei 30 bis 40° getrocknete Säure verliert ihr Krystallwasser vollständig bei 100° C. In sehr feuchter Atmosphäre zerfliesst sie oberflächlich.

Die krystallisirte Citronensäure sintert schon bei 70 bis 75° C. zusammen, die von Krystallwasser befreite Säure schmilzt erst bei 153 bis 154°.

Die Citronensäure löst sich in $^3/_4$ Thln. kalten und in $^1/_2$ Thl. kochenden Wassers zu einer optisch inactiven, stark sauer reagirenden, angenehm sauer schmeckenden Flüssigkeit. Aus der bei 100° C. gesättigten Lösung scheiden sich beim raschen Abkühlen wasserfreie Krystalle: $C^6H^8O^7$, aus. Das Gleiche geschieht, wenn man die wässerige Lösung der Citronensäure durch Siedenlassen so weit eindampft, bis die Temperatur derselben auf 130° C. gestiegen ist, und dann erkalten lässt. Die wasserfreie Citronensäure kann aus Wasser umkrystallisirt werden, ohne dass sie wieder Krystallwasser aufnimmt.

Das specifische Gewicht der wässerigen Citronensäurelösung beträgt nach Gerlach bei 15° C.:

Proc. ($C^6H^8O^7 + H^2O$): .	5	10	15	20	25	30
Specif. Gewicht:	1,0186	1,0392	1,0588	1,0805	1,1014	1,1244
	35	40	45	50		
	1,1467	1,1709	1,1947	1,2204		

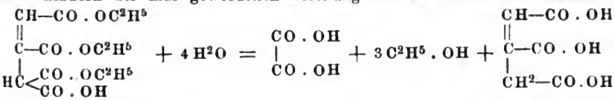
An Alkohol von 90 Proc. erfordert die Citronensäure zur Lösung eine gleiche Gewichtsmenge, an officinellem Aether ist hierzu etwa die 50fache Menge erforderlich.

Wird die Citronensäure auf 175° C. erhitzt, so geht sie unter Abgabe von Wasser in die dreibasische **Aconitsäure**: $C^6H^6O^6$, über:

$$C^6H^8O^7 = H^2O + C^6H^6O^6.$$

Letztere Säure wird aus der Citronensäure auch gebildet durch längeres Erhitzen mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 140° C., oder durch Kochen von Citronensäure mit mässig verdünnter Schwefelsäure.

Die **Aconitsäure**: $C^6H^6O^6$ oder $C^3H^3(CO.OH)^3$ *), findet sich als Calciumsalz in dem Kraute der Aconitumarten, sowie in *Adonis vernalis*, in *Delphinium consolida*, *Equisetum fluviatile*, *Achillea Millefolium*, im Rüben-, Sorghum- und Zuckerrohrsafte, im Colonialzucker etc. Die durch Erhitzen der Citronensäure dargestellte Aconitsäure (am geeignetsten durch Erhitzen in einer Retorte, bis zum Auftreten öliger Streifen im Halse und Ausziehen des erkalteten Rückstandes mit Aether) ist mit der natürlich vorkommenden identisch. Noch leichter lässt sich die Aconitsäure durch vier- bis sechsstündiges Kochen am Rückflusskühler von 100 g Citronensäure mit 50 g Wasser und 100 g H^2SO^4 darstellen. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von Aconitsäure. Synthetisch lässt sich die Aconitsäure darstellen durch Kochen des Triäthyläthers der Aconitoxalsäure mit dreiprocentiger alkoholischer Kalilauge. Dieser Aether wird erhalten durch gelindes Erwärmen von 37 g Oxalessigäther (s. S. 502) mit 20 g Kaliumacetat und 20 g Wasser, und Ansäuern der klar gewordenen Mischung mit verdünnter Schwefelsäure:



Aconitoxalsäureäther Aconitsäure.

Die Aconitsäure krystallisirt in weissen Blättchen oder Körnern, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen und bei 191° C. schmelzen. Die Aconitsäure ist dreibasisch. Nascirender Wasserstoff führt dieselbe in Tricarballylsäure: $C^3H^5(CO.OH)^3$ (s. S. 461) über.

Wird die Citronensäure höher als 175° C. erhitzt, so geht die zunächst durch Wasserabspaltung gebildete Aconitsäure (s. oben), unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, in Itaconsäure und die ihr iso-

---

*) Isomer mit der Aconitsäure sind:

Pseudoaconitsäure: $C^6H^6O^6$, entsteht beim Erhitzen von Propargylentetracarbonsäure: $C^3H^2(CO.OH)^4$, (aus Brommaleïnsäure und Natriummalonsäureäther darstellbar) auf 200° C. Kleine, warzenförmige Krystalle. Schmelzp. 220° C.

Trimethylentricarbonsäure: $HO.OC—HC\langle{CH—CO.OH \atop CH—CO.OH}$ (die beiden CH durch | verbunden), entsteht durch Erhitzen von Trimethylentetracarbonsäure: $C^3H^2(CO.OH)^4$, (aus Dinatriummalonsäure- und Dibrombernsteinsäureäther darstellbar) auf 190° C. Krystallinische, bei 152° C. schmelzende Masse.

Isotrimethylentricarbonsäure: $CH^2\langle{C(CO.OH)^2 \atop CH—CO.OH}$ (C und CH durch | verbunden), (aus Dinatriummalonsäure- und Dibrompropionsäureäther darstellbar), bildet harte, glänzende Prismen. Schmelzp. 184° C.

mere Citraconsäure — **Brenzcitronensäuren** —, bezüglich deren Anhydrid, über:

$$\underset{\text{Aconitsäure}}{C^6H^6O^6} = CO^2 + \underset{\text{Itaconsäure; Citraconsäure}}{C^5H^6O^4}$$

$$\underset{\text{Itaconsäure; Citraconsäure}}{C^5H^6O^4} = H^2O + \underset{\text{Citraconsäureanhydrid.}}{C^5H^4O^3}$$

Die **Itaconsäure**: $C^5H^6O^4$, krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die bei 161° C. schmelzen und bei 10° C. sich in 17 Thln. Wasser lösen. Die **Citraconsäure**: $C^5H^6O^4$, bildet glänzende, bei 80° C. schmelzende, vierseitige Blätter, die sich in weniger als dem gleichen Gewichte Wasser lösen.

Isomer mit diesen beiden Brenzcitronensäuren, jedoch nur stereoisomer mit der Citraconsäure ist die **Mesaconsäure**: $C^5H^6O^4$ *), welche durch län-

---

*) Isomer mit den drei Brenzcitronensäuren sind folgende Säuren:

Glutaconsäure: $CH \lessgtr \begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ CH—CO.OH \end{matrix}$, durch Einwirkung von $CHCl^3$ auf Dinatriummalonsäureäther und Zersetzen des Reactionsproductes mit HCl darstellbar. Leicht lösliche Prismen. Schmelzp. 132° C.

α-Trimethylendicarbonsäure: $CH^2 \lessgtr \begin{matrix} CH—CO.OH \\ | \\ CH—CO.OH \end{matrix}$, bei der Destillation von Isotrimethylentricarbonsäure (siehe S. 537) entstehend. Glasglänzende, bei 139° C. schmelzende Prismen.

β-Trimethylendicarbonsäure: $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$, aus $C^2H^4Br^2$ und Dinatriummalonsäureäther dargestellt, schmilzt wasserfrei bei 140° C. Enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Diese sechs isomeren Säuren $C^3H^4(CO.OH)^2$ sind einestheils homolog mit der **Fumarsäure** und **Maleïnsäure**: $C^2H^2(CO.OH)^2$, s. S. 494, anderentheils mit den Säuren:

			Schmelzpunkt:
$C^4H^6<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	Hydromuconsäure . .	$\begin{matrix} CH=CH—CO.OH \\ | \\ CH^2—CH^2—CO.OH \end{matrix}$	195° C.
	Pyrocinchonsäure . .	$\begin{matrix} CH^3—C—CO.OH \\ \| \\ CH^3—C—CO.OH \end{matrix}$	(Anhydrid) 96° C.
	Allylmalonsäure . .	$C^3H^5—CH<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	103°
	α-Tetramethylendicarbonsäure . .	$CH^2<\begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}>C<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	155°
	β-Tetramethylendicarbonsäure . .	$\begin{matrix} CH^2—CH—CO.OH \\ | \quad\; | \\ CH^2—CH—CO.OH \end{matrix}$	130°
$C^5H^8<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	Teraconsäure . . .	$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}>C=C<\begin{matrix} CO.OH \\ CH^2—CO.OH \end{matrix}$	162°
	Allylbernsteinsäure .	$C^3H^5—CH<\begin{matrix} CH^2—CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	94°
$C^6H^{10}<\begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$	Xeronsäure	$\begin{matrix} C^2H^5—C—CO.OH \\ \| \\ C^2H^5—C—CO.OH \end{matrix}$	

Von der Xeronsäure ist nur das bei 242° siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Anhydrid bekannt. Letzteres entsteht in geringer Menge bei der Destillation der Citronensäure.

gres Kochen von Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure oder mit concentrirter Jod- oder Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. Letztere krystallisirt in glänzenden, bei 202° C. schmelzenden Nadeln, die sich in 38 Thln. Wasser von 15° lösen.

Bei der Destillation liefern diese drei isomeren Säuren sämmtlich das bei 213° C. siedende, ölige Citraconsäureanhydrid: $C^3H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}>O$. Durch nascirenden Wasserstoff gehen sie sämmtlich in gewöhnliche Brenzweinsäure: $C^3H^6(CO.OH)^2$ (s. S. 458), über, während sie durch Einwirkung von Brom drei, durch ihre Löslichkeitsverhältnisse verschiedene Dibrombrenzweinsäuren: $C^3H^4Br^2(CO.OH)^2$, liefern.

Die Constitution der drei Brenzcitronensäuren kommt durch folgende Formeln zum Ausdruck:

$CH^2{=}C{-}CO.OH$ $\vert$ $CH^2{-}CO.OH$	$CH^3{-}C{-}CO.OH$ $\Vert$ $CO.OH{-}C{-}H$	$CH^3{-}C{-}CO.OH$ $\Vert$ $H{-}C{-}CO.OH$
Itaconsäure (Methylenbernsteinsäure)	Metaconsäure (Methylfumarsäure)	Citraconsäure (Methylmaleïnsäure).

Bei raschem Erhitzen an der Luft verkohlt die Citronensäure unter Entwickelung eines eigenthümlichen, brenzlichen Geruches, welcher jedoch abweicht von dem der verkohlenden Weinsäure. Mit Bimsstein gemengt und erhitzt, zersetzt sie sich schon bei 155° C. In kalter concentrirter Schwefelsäure (1 : 10) lösen sich die Citronensäure und ihre Salze zunächst ohne jede Färbung auf; erst im Verlauf von mehreren Stunden tritt Gelbfärbung und schwache Gasentwickelung ein. Wird diese Lösung dagegen erwärmt, so macht sich rasch eine Gelbfärbung, sowie lebhafte Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid bemerkbar. Bräunung und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid treten hierbei jedoch erst dann auf, wenn die Temperatur über 90° C. steigt — Unterschied von der Weinsäure —.

Erwärmt man 1 Thl. entwässerter Citronensäure mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis neben CO auch CO^2 auftritt, kühlt dann rasch ab und fügt $2^1/_2$ Thle. Wasser zu, so scheidet sich ein Krystallbrei von Acetondicarbonsäure: $C^5H^6O^5$ oder $CO<\begin{matrix}CH^2{-}CO.OH\\CH^2{-}CO.OH\end{matrix}$, aus. Die gelöst bleibende Säure kann durch Aether ausgeschüttelt werden. Farblose, leicht lösliche Nadeln (aus Aether), die gegen 130° C., unter Zerfall in CO^2 und Aceton, schmelzen. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett.

Concentrirte Salpetersäure führt in der Wärme die Citronensäure in Oxalsäure und Essigsäure über. Auch von anderen Oxydationsmitteln wird die Citronensäure sehr leicht angegriffen unter Bildung von Wasser, Kohlensäureanhydrid, Aceton, Essigsäure und Ameisensäure. Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, Bleisuperoxyd sogar mit solcher Heftigkeit, dass die damit zusammengeriebene, vorher geschmolzene Säure schon bei 23° C. in lebhaftes Glühen geräth.

Chlor und Brom spalten die Citronensäure in Verbindungen von niedrigerem Kohlenstoffgehalte, welche alsdann eine Substitution durch

Halogenatome erleiden. Bei der Destillation mit Aetzkalk werden Aceton und andere Verbindungen gebildet. Schmelzendes Aetzkali erzeugt Oxalsäure und Essigsäure:

$$\underset{\text{Citronensäure}}{C^6H^8O^7} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{2\,C^2H^4O^2}$$

Die wässerige Citronensäurelösung neigt sehr zur Schimmelbildung, unter deren Einfluss die Säure alsbald eine vollständige Zersetzung erleidet.

Erkennung. Besonders charakteristisch für die Citronensäure und ihre Salze ist das Verhalten gegen Kalkwasser und Chlorcalciumlösung. Fügt man zu einer wässerigen Citronensäurelösung so viel Kalkwasser, dass die Mischung alkalisch reagirt, so tritt in der Kälte keine Trübung ein. Wird jedoch die alkalische Mischung gekocht, so trübt sie sich in Folge einer Abscheidung von Calciumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4\,H^2O$, welches sich beim Erkalten in verschlossenem Gefässe vollständig oder doch nahezu vollständig wieder auflöst, so lange es sich noch im amorphen Zustande befindet. Letzteres ist der Fall, wenn das Kochen nur eine Minute lang fortgesetzt wird [1 Thl. Citronensäurelösung (1 : 9), 40 bis 50 ccm Kalkwasser]. Dieses Verhalten findet in dem Umstande eine Erklärung, dass das Calciumcitrat in kochendem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. Verdünnte wässerige Lösungen von citronensauren Salzen verhalten sich gegen Kalkwasser (im Ueberschuss, da unverändertes Alkalicitrat lösend auf Calciumcitrat einwirkt) ebenso wie die der freien Säure.

Chlorcalciumlösung erzeugt in wässeriger Citronensäurelösung keinen Niederschlag. Wird die freie Säure mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht nur dann eine Abscheidung von Calciumcitrat, wenn die Lösung eine genügende Concentration besitzt. Ist die Lösung dagegen verdünnt, so entsteht in der Kälte durch Chlorcalcium keine Trübung, sondern erst beim Kochen. Das auf die eine oder die andere Weise ausgeschiedene Calciumcitrat ist unlöslich in Aetzkalilösung und, sobald es krystallinische Beschaffenheit angenommen hat, auch unlöslich in Chlorammoniumlösung. Die Auflösungen neutraler citronensaurer Salze verhalten sich gegen Chlorcalcium in gleicher Weise, wie die der freien Citronensäure.

Baryumacetat, im Ueberschuss angewendet, scheidet aus Alkalicitratlösung oder der mit Ammoniak neutralisirten Citronensäurelösung einen amorphen Niederschlag ab, der bei längerer Erwärmung krystallinisch wird: $(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 3^1/_2\,H^2O$.

Bleiacetat fällt aus der Lösung der Citronensäure und der ihrer Salze weisses Bleicitrat: $(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + H^2O$, welches in Salpetersäure, in Ammoniak und in Alkalicitraten löslich ist. Silbernitratlösung wird durch Citronensäure nicht getrübt, erst nach der Neutralisation mit Ammoniak scheidet sich weisses, in Salpetersäure und in überschüssigem Ammoniak lösliches Silbercitrat: $C^6H^5Ag^3O^7$, ab.

Eisenoxydsalze und Aluminiumsalze werden bei Gegenwart von Citronensäure oder deren Salzen durch ätzende Alkalien nicht gefällt.

Ueber das charakteristische Verhalten der Citronensäure und ihrer Salze gegen concentrirte Schwefelsäure s. oben.

Erwärmt man in einem zugeschmolzenen Rohre Citronensäure bei 120° C. mit einem Ueberschusse von 10 procentiger Ammoniaklösung, am besten 1 Thl. Citronensäure mit 6 Thln. Ammoniak, so nimmt der Inhalt der Röhre nach sechs Stunden eine gelbliche Färbung an, während kleine Krystalle in demselben herumschwimmen. Giesst man nach dem Abkühlen den Röhreninhalt in eine Abdampfschale, so färbt sich derselbe, besonders im Lichte, nach einigen Stunden blau, die Krystalle verschwinden und die Intensität der Farbe nimmt fortwährend zu. Nach tagelangem Stehen geht die blaue Färbung in eine grüne, später in eine schmutzig grüne über, bis sie schliesslich ganz verschwindet. Bei Lichtabschluss tritt die Blaufärbung nur sehr langsam ein.

Diese Reaction ist vielleicht auf die Bildung amidartiger Verbindungen der Citronensäure zurückzuführen, die ihrerseits unter Ammoniakabspaltung in Citrazinsäure: $C^6H^5NO^4$, Dioxyisonicotinsäure, übergehen. Letztere Säure, welche aus den Amiden der Citronensäure durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure von 70 Proc. als gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver entsteht, zeigt wenigstens die Eigenthümlichkeit, sich in alkalischer Lösung, bei Luftzutritt, tief blau zu färben. Das Citronensäureamid: $C^3H^5O(CO.NH^2)^3$, Citramid, entsteht beim Uebergiessen von Citronensäuremethyläther mit starkem Ammoniak. Schwer lösliche Krystalle.

Um Citronensäure in Pflanzensäften etc. nachzuweisen, verfährt man in folgender Weise. Man vermischt den Saft mit gleich viel Alkohol, lässt absetzen, filtrirt, fällt mit Bleiacetat im Ueberschusse, sammelt den entstandenen Niederschlag, wäscht ihn aus und digerirt ihn mit Ammoniak. Die hierbei erzielte Lösung werde alsdann bis zur Entfernung des Ammoniaks eingedampft, hierauf mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt, schliesslich Baryumacetatlösung im Ueberschusse zugesetzt und der ausgeschiedene Niederschlag nebst Flüssigkeit gekocht. Das auf diese Weise gebildete Baryumcitrat ist sodann zu sammeln, auszuwaschen, mittelst verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, die vom ausgeschiedenen Baryumsulfat getrennte Flüssigkeit einzudampfen und endlich mit überschüssigem Ammoniak, wie oben erörtert, zu erhitzen (Sabanin und Laskowsky).

Anwendung. Die Citronensäure findet wegen ihres angenehm sauren und erfrischenden Geschmackes vielfache Verwendung als Zusatz zu Limonaden und anderen Getränken, sowie an Stelle von Citronensaft zu Speisen etc. Die bei weitem grössten Mengen dienen jedoch in der Baumwollendruckerei als Aetzbeize und zur Erhöhung der Lebhaftigkeit der Farben.

Prüfung. Die Citronensäure gelange nur in wasserhellen, trockenen, ungefärbten Krystallen oder einem daraus bereiteten Pulver zur arzneilichen Anwendung. Sie sei frei von Blei, Kupfer, Eisen, Kalk, anorganischen Salzen, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und Traubensäure. (Ueber die Prüfung hierauf siehe unter Weinsäure.)

Weinsäure. Eine Verfälschung der Citronensäure durch Weinsäure würde sich einestheils anzeigen durch die Abscheidung von Calciumtartrat bei der Uebersättigung ihrer wässerigen Lösung mit Kalkwasser, anderentheils

durch eine Braunfärbung beim Auflösen der gepulverten Säure (1 Thl.) in concentrirter Schwefelsäure (10 Thln.) bei 80 bis 90° C. und einstündiges Erwärmen auf die gleiche Temperatur. Versetzt man ferner eine concentrirte wässerige Lösung der zu prüfenden Citronensäure mit einem gleichen Volum essigsaurer Kaliumlösung (1 : 2) und alsdann mit dem zwei- bis dreifachen Volum Alkohol, so werde die Flüssigkeit auch nach längerer Zeit nicht durch ausgeschiedenen Weinstein getrübt. Letztere Prüfung kann auch derartig ausgeführt werden, dass man die 1 : 2 bereitete Citronensäurelösung mit dem zweifachen Volum einer fünfprocentigen alkoholischen Kaliumacetatlösung versetzt.

Auch die Resorcin-Schwefelsäurereaction der Weinsäure (siehe S. 507) kann zum Nachweis derselben in Citronensäure Verwendung finden.

Qualitativer Nachweis von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure neben einander.

Die Lösung der freien Säuren oder die Lösung der Alkalisalze (eventuell durch Kochen des Untersuchungsobjectes mit K^2CO^3 und Neutralisation des Filtrates mit Essigsäure zu erhalten) werde bei gewöhnlicher Temperatur mit Calciumacetat und dann mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt.

In Lösung bleiben die Kalksalze der Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure			Gefällt werden die Kalksalze der Oxalsäure und Weinsäure	
Man erhitze die filtrirte Flüssigkeit einige Zeit zum Sieden			Der Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure gekocht	
Niederschlag:	**Kochend heisses Filtrat:**		**Rückstand:**	**Filtrat:**
Calciumcitrat, beim Erkalten der Flüssigkeit sich grösstentheils wieder lösend (s. S. 540)	Neutrales Fe^2Cl^6 fällt aus der eventuell eingedampften, neutralen Flüssigkeit rothbraunes *Ferrisuccinat*	Bleiacetat fällt aus der eventuell eingedampften, neutralen Flüssigkeit weisses *Bleimalat* (s. S. 496)	*Calciumoxalat*; in HCl löslich	Auf Zusatz von NH^3 oder Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction scheidet sich *Calciumtartrat* aus. Letzteres ist löslich in Chlorammonium.

Citronensaure Salze, Citrate.

In ihrer Eigenschaft als dreibasische Säure besitzt die Citronensäure die Fähigkeit, drei Reihen von Salzen — Citraten — zu bilden, je nachdem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff der vorhandenen drei Carboxylgruppen durch Metall ersetzt werden, z. B.:

$$C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OH\\CO.OH\end{cases} \qquad C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\\CO.OH\end{cases} \qquad C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\\CO.OK\end{cases}$$

Einbasisch- Zweibasisch- Dreibasisch-

Kaliumcitrat.

Wird die Citronensäure mit Basen neutralisirt, so findet nur Ersatz der drei Carboxylwasserstoffatome durch Metall statt, wogegen das Wasserstoffatom der Alkoholhydroxylgruppe: OH, dabei nicht durch Metall ersetzt wird. Der gleiche Austausch findet auch gewöhnlich statt, wenn neutrale Alkalicitrate mit Metallsalzen in Wechselwirkung treten. Nur unter besonderen Bedingungen entstehen im letzteren Falle sogenannte **vierbasische** Citrate, indem einige Metalle, wie z. B. Blei und Kupfer, dann nicht nur die drei Carboxylwasserstoffatome, sondern gleichzeitig auch noch das eine Wasserstoffatom der Alkoholhydroxylgruppe ersetzen, z. B.:

$$C^3H^4\left\{\begin{matrix} CO.O \\ CO.O \end{matrix}\right\rangle Pb \quad \begin{matrix} CO.O \\ O\text{——} \end{matrix}\rangle Pb \qquad\qquad C^3H^4\left\{\begin{matrix} CO.O \\ CO.O \end{matrix}\right\rangle Cu \quad \begin{matrix} CO.O \\ O\text{——} \end{matrix}\rangle Cu$$

Vierbasisch-Bleicitrat — Vierbasisch-Kupfercitrat.

Mit den Alkalien bildet die Citronensäure nur sehr leicht lösliche Salze, die auch auf Zusatz eines Säureüberschusses nicht schwer löslich gemacht werden — Unterschied von der Weinsäure —. Die Citrate der alkalischen Erdmetalle, sowie die meisten der übrigen Metalle sind in Wasser schwer oder unlöslich. Die Citrate einiger schwacher Salzbasen, wie die des Eisenoxyds, Kobalts, Nickels, sowie die des Magnesiums, sind in Wasser löslich. Die in Wasser schwer oder unlöslichen Citrate werden von Salzsäure, Salpetersäure und von den Lösungen der Alkalicitrate aufgelöst.

Durch Erhitzen auf etwa 200° C. gehen die Citrate, unter Abgabe von Wasser, in Salze der Aconitsäure über. Bei einzelnen Citraten findet diese Umwandlung zum Theil schon bei 150° C. statt. Werden die Citrate mit den doppelten Mengen Aetzkalk destillirt, so entsteht Aceton, Propionsäurealdehyd und Alkylsubstitutionsproducte des Furfurans: C^4H^4O.

Antimon-Kaliumcitrat: $C^6H^5SbO^7 + C^6H^5K^3O^7 + H^2O$, bildet sich beim Kochen der Lösung von saurem Kaliumcitrat (ein Theil Citronensäure mit K^2CO^3 neutralisirt und die Lösung dann noch mit einem Theil Citronensäure versetzt) mit Antimonoxyd. Glänzende, in Wasser lösliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Wismuthcitrat: $C^6H^5BiO^7$ (*Bismutum citricum*), wird nach R. Rother in folgender Weise dargestellt: 10 Thle. Basisch-Wismuthnitrat werden mit 7 Thln. krystallisirter Citronensäure und 30 bis 40 Thln. Wasser einige Minuten lang erhitzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung mit Ammoniakwasser eine klare Lösung liefert, der gebildete krystallinische Niederschlag alsdann abfiltrirt, ausgewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet.

Das citronensaure Wismuth bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Ammoniak und Alkalicitraten ist. Löst man dasselbe unter gelindem Erwärmen in wässerigem Ammoniak auf, so resultirt beim Erkalten eine krystallinische Masse, welche aus **Wismuth-Ammoniumcitrat** [nach Rother $C^6H^5(NH^4)^3O^7 + Bi(OH)^3$ oder $C^6H^5BiO^7 + 3NH^4.OH$] besteht und nach dem Trocknen bei mässiger Wärme noch in

Wasser löslich ist. Kocht man die Lösung des Wismuth-Ammoniumcitrats, so entstehen basische, noch Ammoniak enthaltende Wismuthcitrate von verschiedener Zusammensetzung.

Dreibasisch-Kaliumcitrat: $C^6H^5K^3O^7 + H^2O$, wird in durchsichtigen, spiessigen, zerfliesslichen, in absolutem Alkohol unlöslichen Krystallen erhalten beim freiwilligen Verdunsten einer mit Kaliumcarbonat neutralisirten Citronensäurelösung. Zweibasisch-Kaliumcitrat: $C^6H^6K^2O^7$, bereitet durch Neutralisation von einem Theil Citronensäure mit Kaliumcarbonat und Zufügen von einem halben Theil Citronensäure zu der neutralen Lösung, bildet sehr leicht lösliche, monokline Krystalle. Einbasisch-Kaliumcitrat: $C^6H^7KO^7$, krystallisirt in luftbeständigen, prismatischen, in etwas mehr als 2 Thln. kalten Wassers löslichen Krystallen, wenn man die Lösung des dreibasischen Kaliumcitrats mit soviel Citronensäure versetzt, als sie bereits enthält, und dieselbe alsdann freiwillig verdunsten lässt.

Dreibasisch-Natriumcitrat: $C^6H^5Na^3O^7 + 5\frac{1}{2}H^2O$, bildet nicht verwitternde, rhombische Prismen; ausser diesem Salze existirt noch Trinatriumcitrat der Formel $C^6H^5Na^3O^7 + 3H^2O$, welches harte, fest zusammenhängende, an der Luft verwitternde Krystalle bildet. Das Zweibasisch-Natriumcitrat: $C^6H^6Na^2O^7 + H^2O$, bildet meist sternförmig gruppirte, prismatische Krystalle; das Einbasisch-Natriumcitrat: $C^6H^7NaO^7 + H^2O$, Aggregate von durchsichtigen, spiessigen Krystallen; unter Umständen scheidet sich das Mononatriumcitrat auch wasserfrei als krystallinisches Pulver aus. Die Darstellungsweise dieser drei Salze entspricht der der Kaliumcitrate.

Kalium-Natriumcitrat: $[C^6H^5K^3O^7 + C^6H^5Na^3O^7 + 6H^2O]$, wird erhalten, wenn man die concentrirte Lösung von je einem Theile Citronensäure mit Kalium- und mit Natriumcarbonat sättigt und beide Flüssigkeiten alsdann mit einander mischt. Aus der stark eingedampften Lösung scheidet sich hierauf das Salz nach einiger Zeit in wohlausgebildeten, luftbeständigen, prismatischen Krystallen ab.

Dreibasisch-Ammoniumcitrat: $C^6H^5(NH^4)^3O^7 + H^2O$, ist im krystallisirten Zustande schwierig zu erhalten. In Lösung wird es erhalten durch Neutralisation von Citronensäure mit Ammoniak. Zweibasisch-Ammoniumcitrat: $C^6H^6(NH^4)^2O^7$, scheidet sich in rhombischen, zerfliesslichen Säulen aus, beim Verdampfen oder beim freiwilligen Verdunsten einer mit Ammoniak gesättigten Citronensäurelösung. Einbasisch-Ammoniumcitrat: $C^6H^7(NH^4)O^7$, scheidet sich in kleinen Krystallen aus beim freiwilligen Verdunsten von Citronensäurelösung, welche zu $\frac{1}{3}$ mit Ammoniumcarbonat oder Ammoniak neutralisirt ist.

Die Auflösungen der Alkalicitrate und besonders die der Ammoniumcitrate besitzen in hohem Maasse die Fähigkeit, sowohl die in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Citrate, als auch gewisse Phosphate und Pyrophosphate in Lösung überzuführen. Diese Eigenschaft des Ammoniumcitrats findet mehrfach praktische Verwendung, so z. B. zur Herstellung leicht löslicher Doppelverbindungen des Ferricitrats und Ferripyrophosphats (siehe dort), zur quantitativen Bestimmung des in den Superphosphaten zuweilen vorhandenen Zweibasisch-Calciumphosphats — der sogenannten zurückgegangenen, d. h. in Wasser wieder unlöslich gewordenen Phosphorsäure, sowie der Phosphorsäure in den Thomasschlacken (vergl. I. anorgan. Theil, S. 342 und 343).

Kalium-Ammoniumcitrat: $C^6H^5K^2(NH^4)O^7$, entsteht in zerfliesslichen Säulen beim freiwilligen Verdunsten einer mit Ammoniak übersättigten

Lösung von Zweibasisch-Kaliumcitrat. Die entsprechende Natriumverbindung ist nicht bekannt.

Lithiumcitrat: $C^6H^5Li^3O^7 + 4H^2O$, wird erhalten durch Sättigung von Citronensäurelösung (1 : 10) mit Lithiumcarbonat und Verdunsten der so erzielten Lösung bei mässiger Wärme. Es bildet farblose, prismatische Krystalle.

Ueber das Calciumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$, siehe Erkennung der Citronensäure. Baryumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Ba^3 + 7H^2O$ ($+ 3\frac{1}{2}H^2O$), und Strontiumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Sr^3 + 5H^2O$, entstehen als amorphe, beim Erwärmen krystallinisch werdende Niederschläge, wenn Citronensäure mit Baryt-, bezüglich Strontianwasser gesättigt wird, oder wenn neutrales Alkalicitrat mit den betreffenden essigsauren Salzen in Wechselwirkung tritt.

Bleicitrat: $(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + H^2O$, wird als ein weisser Niederschlag erhalten beim Zusammenbringen von wässeriger oder alkoholischer Citronensäurelösung, oder der Lösung eines Citrates mit Bleiacetat.

Magnesiumcitrat:

$$(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14H^2O \text{ oder } \left[C^3H^4(OH)\begin{cases}CO.O\\CO.O\\CO.O\end{cases}\right]^2 Mg^3 + 14H^2O.$$

Moleculargewicht: 702.

(In 100 Theilen, C: 20,51; H: 1,42; O: 31,91; Mg: 10,26; H^2O: 35,90.)

Syn.: *Magnesium citricum, Magnesia citrica.*

Darstellung. In eine erwärmte Lösung von 10 Thln. Citronensäure in 40 Thln. Wasser trage man allmälig 2,8 Thle. gebrannter Magnesia oder 7 Thle. Basisch-Magnesiumcarbonat ein, filtrire die erzielte Lösung, verdunste sie bei einer 50° C. nicht überschreitenden Temperatur bis auf etwa 25 Thle. und stelle sie alsdann an einen kühlen Ort bei Seite. Vor dem Eindampfen ist die Lösung des Magnesiumcitrats mit Citronensäure schwach anzusäuern, falls dieselbe nicht bereits eine schwach saure Reaction besitzen sollte. Nach Verlauf von kürzerer oder längerer Zeit erstarrt die concentrirte Lösung des Magnesiumcitrats zu einem feinen Krystallbrei, in welchem einige grössere Krystallkrusten, besonders am Boden des betreffenden Gefässes, eingebettet sind. Das ausgeschiedene Citrat werde hierauf gesammelt, nach dem Abtropfen ausgepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Da das getrocknete, krystallisirte Magnesiumcitrat sich selbst in heissem Wasser nur langsam wieder löst, so pflegt man dasselbe meist nur in Gestalt einer *ex tempore* zu bereitenden Auflösung zur Anwendung zu bringen. Die nach obigen Mengenverhältnissen dargestellte Lösung enthält circa 31 Proc. krystallisirtes Magnesiumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Mg^3 + 14H^2O$, oder circa 20 Proc. wasserfreies Salz: $(C^6H^5O^7)^2Mg^3$.

Eigenschaften. Das nach obigen Angaben bereitete lufttrockene Magnesiumcitrat bildet ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver, oder feste, krystallinische Krusten. In beiden Formen löst sich das Salz nur langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser auf, und zwar zu einer neutralen, vollkommen geschmacklosen Flüssigkeit. Ein Zusatz von etwas Citronensäure oder von Alkalicitrat erhöht die Löslichkeit des Präparates. Das krystallisirte Magnesiumcitrat hält bei 150° C. noch 1 Mol. H^2O zurück, welches erst bei 200° C. abgegeben wird.

Mischt man die concentrirte Magnesiumcitratlösung mit Alkohol, so scheidet sich das Salz zunächst als eine schmierige Masse ab, die jedoch nach einigen Tagen körnig-krystallinisch wird und dann leicht abgepresst und getrocknet werden kann. Das auf letztere Weise gewonnene Präparat entspricht in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem obigen.

Im amorphen, wasserfreien Zustande löst sich das Magnesiumcitrat schon in der doppelten Menge Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit; jedoch schon nach kurzer Zeit scheiden sich aus einer derartigen Lösung beträchtliche Mengen eines in Wasser schwer löslichen, wasserhaltigen, krystallinischen Salzes aus. Eine Lösung von grösserer Beständigkeit resultirt, wenn man das amorphe Magnesiumcitrat etwa in der zehnfachen Menge Wassers auflöst.

Zur Darstellung des leicht löslichen, amorphen Magnesiumcitrats zerreibe man 10 Thle. Citronensäure zu einem groben Pulver, füge 2,8 Thle. gebrannter Magnesia zu und erhitze das Gemisch in einem bedeckten Porcellangefässe auf 100 bis 105°, bis dasselbe eine gleichmässige, weiche, in Wasser lösliche Masse bildet. Hierauf lasse man die Masse auf einer Porcellan- oder Steinplatte erkalten, zerreibe sie nach dem vollständigen Erstarren und bewahre das so gewonnene Citrat in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Prüfung. Das trockene Magnesiumcitrat, welches gewöhnlich in Gestalt des amorphen Präparates arzneiliche Anwendung findet, sei ein trockenes, weisses Pulver, welches sich leicht in Wasser löst zu einer neutralen, geschmacklosen Flüssigkeit. Mit der zehnfachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure auf 80 bis 90° erwärmt, erleide es keine Braunfärbung: Weinsäure. —

Magnesium citricum effervescens. Zur Darstellung dieses in Wasser unter Aufbrausen und Bildung von Natrium-Magnesiumcitrat leicht löslichen Präparates mische man 75 Thle. gepulverter Citronensäure mit 25 Thln. Basisch-Magnesiumcarbonat, befeuchte das Gemenge mit 10 Thln. Wasser und trockene es bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur vollständig aus. Die trockene Masse mische man alsdann mit 85 Thln. Natriumbicarbonat, 40 Thln. gepulverter Citronensäure und 20 Thln. gepulverten Zuckers, befeuchte die Masse mit so viel Weingeist, dass sie die Beschaffenheit eines feuchten Pulvers annimmt, reibe dieselbe hierauf durch ein Sieb aus Weissblech, trockene das auf diese Weise resultirende körnige Pulver an einem lauwarmen Orte und bewahre es in wohl verschlossenen Gefässen auf. Das Präparat sei von weisser Farbe und löse sich unter reichlicher Kohlensäureentwickelung langsam auf zu einer angenehm säuerlich schmeckenden Flüssigkeit.

Magnesium boro-citricum. Durch Zusammenbringen concentrirter Lösungen von Citronensäure (2 Mol.) und Borsäure (1 Mol.) scheint eine leicht zersetzbare Verbindung beider Säuren, die Borcitronensäure: $C^6H^7(BO)O^7 + C^6H^8O^7 + H^2O$ (?), zu entstehen. Letztere verbleibt beim Verdunsten dieser Lösung als eine strahlig-krystallinische, hygroskopische Masse. Das als *Magnesium boro-citricum* zeitweilig arzneilich angewendete Präparat ist wohl kaum als ein Salz obiger Säure zu betrachten. Zur Darstellung desselben löse man in der aus 10 Thln. Citronensäure bereiteten Magnesiumcitratlösung (vergl. oben) 3 Thle. krystallisirter Borsäure auf und verdunste die so erzielte Flüssigkeit bei mässiger Wärme zur Trockne.

Zinkcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Zn^3 + 2H^2O$, und Cadmiumcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Cd^3 + 5H^2O$ $(+ 10H^2O)$, bilden weisse, mehr oder minder krystallinische Pulver. Sie entstehen beim Sättigen von Citronensäurelösung mit dem betreffenden Metall, Metalloxyd oder Carbonat, sowie durch Wechselwirkung von Dreibasisch-Natriumcitrat und Zink-, bezüglich Cadmiumsulfat.

Kobaltcitrat und Nickelcitrat besitzen die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Verhalten, wie das Magnesiumcitrat.

Eisenoxydulcitrat entsteht als ein weisser, sehr leicht veränderlicher Niederschlag, wenn man eine Lösung von metallischem Eisen in wässeriger Citronensäure mit Alkohol versetzt.

Eisenoxydcitrat: $(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + 6H^2O$.

Moleculargewicht: 598.

$(C^{12}H^{10}O^{11}$: 55,18; Fe^2O^3: 26,76; H^2O: 18,06.)

Syn.: *Ferrum citricum*, *Ferrum citricum oxydatum*, Eisencitrat, Ferricitrat.

Darstellung. Das aus 80 Thln. Eisenoxydsulfatlösung vom specif. Gewichte 1,428 bis 1,430, oder aus 80 Thln. Eisenchloridlösung vom specif. Gewichte 1,280 bis 1,282, nach den im I. anorgan. Theile, S. 774 gemachten Angaben dargestellte und sorgfältig ausgewaschene Eisenhydroxyd werde im feuchten Zustande eingetragen in eine Lösung von 29 Thln. krystallisirter Citronensäure in 100 Thln. Wasser und das Gemisch bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur so lange digerirt, bis sich das Eisenhydroxyd nahezu vollständig gelöst hat:

$2(C^6H^8O^7 + H^2O)$	+ $Fe^2(OH)^6$	= $[(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + 6H^2O]$	+ $2H^2O$
Citronensäure	Eisenhydroxyd	Eisenoxydcitrat	Wasser.
(420)	(214)	(598)	

Die auf diese Weise erzielte Lösung werde hierauf filtrirt, bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zur Syrupconsistenz eingedampft, alsdann in dünner Schicht ausgebreitet oder auf Glasplatten gestrichen und bei der gleichen Temperatur ausgetrocknet.

Die Ausbeute an Ferricitrat beträgt nach obiger Bereitungsweise etwa 40 Thle.

Eigenschaften. Das Eisenoxydcitrat bildet braunrothe, durchscheinende, amorphe Schuppen, welche sich langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser lösen zu einer gelbgefärbten, schwach sauer reagirenden, schwach eisenartig schmeckenden Flüssigkeit. Ein Zusatz von wenig Citronensäure oder von Ammoniak beschleunigt die Auflösung des Präparates. Das nach obiger Vorschrift bereitete Salz enthält 6 Mol. Krystallwasser, welche erst gegen 150° C. vollständig entweichen. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige Lösung des Ferricitrats, besonders im Lichte und in der Wärme, allmälig eine Zersetzung, indem auf Kosten der Citronensäure eine Umwandlung des Ferricitrats in Ferrocitrat stattfindet. In Alkohol und in Aether ist das Salz unlöslich.

In der wässerigen Auflösung des Ferricitrats bewirkt Schwefelwasserstoff keine Abscheidung von Schwefeleisen — Unterschied vom *Tartarus ferratus* —, ebenso wenig verursacht Ammoniak eine Abscheidung von Eisenhydroxyd. Aetzkali und Aetznatron fällen aus Ferricitratlösung schon in der Kälte Eisenhydroxyd, Natriumcarbonat dagegen erst beim Erhitzen. Ferrocyankalium bewirkt, auch ohne Salzsäurezusatz, eine Blaufärbung — Unterschied von *Tartarus ferratus* —.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des citronensauren Eisenoxyds ergiebt sich zunächst durch die gleichmässige rothbraune Farbe und die vollständige

Löslichkeit des Präparates in heissem Wasser. Die wässerige Lösung werde durch Ammoniakflüssigkeit, sowie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert, und entwickle beim Erwärmen mit Natronlauge keinen Ammoniakgeruch.

Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Ferricitrats (1 : 10) werde durch Silbernitrat und durch Baryumnitrat nur opalisirend getrübt. Frisch bereitete Ferricyankaliumlösung verursache in der mit Salzsäure angesäuerten Ferricitratlösung (1 : 10) keine oder doch nur eine sehr schwache Blaufärbung (Eisenoxydulsalz).

Der Gehalt an Eisenoxyd — zu bestimmen durch anhaltendes Glühen im halb geöffneten Porcellantiegel, oder besser auf maassanalytischem Wege, unter Anwendung von 0,5 bis 1 g (vergl. S. 365) — betrage in dem Ferricitrat 26 bis 27 Proc. Der nach dem Glühen verbleibende Rückstand zeige keine alkalische Reaction (Alkalisalz).

Eisenoxyd-Ammoniumcitrat.

Syn.: *Ferrum citricum ammoniatum, Ferrum citricum cum ammonio citrico*, Ferri-Ammoniumcitrat.

Das Eisenoxydcitrat löst sich in Ammoniakflüssigkeit, unter Entwickelung von Wärme, leicht zu einer braunrothen Flüssigkeit, welche jedoch bei dem Verdunsten den grössten Theil des Ammoniaks wieder verliert und schliesslich eine rothbraune, amorphe, ammoniakhaltige Masse zurücklässt. Dieses nach der *Pharm. anglica* etc. officinelle, kaum hygroskopische Präparat enthält circa 25 Proc. Fe^2O^3. Von geringerer Luftbeständigkeit als letzteres Präparat ist die unter vorstehendem Namen nach der *Pharm. germ. Ed. I.* arzneilich angewendete, in Wasser ebenfalls leicht lösliche Doppelverbindung von Ferricitrat mit Ammoniumcitrat.

Darstellung. Zur Bereitung des Ferri-Ammoniumcitrates löse man in der filtrirten, aus 29 Thln. Citronensäure, wie oben erörtert, dargestellten Ferricitratlösung 14,5 Thle. Citronensäure auf, mache hierauf die Flüssigkeit mit Ammoniaklösung schwach alkalisch, dampfe dieselbe bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Syrupdicke ein und trockene schliesslich die Masse, ausgebreitet in dünner Schicht oder auf Glasplatten gestrichen, bei der gleichen Temperatur aus. Während des Eindampfens füge man der Ferri-Ammoniumcitratlösung zeitweilig einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu. Die Ausbeute wird etwa 50 Thle. betragen.

Eigenschaften. Das Ferri-Ammoniumcitrat bildet eine gelbbraune, amorphe, hygroskopische Masse, welche meist dünne, durchscheinende Blättchen von unregelmässiger Gestalt darstellt. In Wasser löst sich das Präparat leicht auf zu einer gelbbraunen Flüssigkeit von salzigem, schwach eisenartigem Geschmacke. Den angewendeten Mengenverhältnissen nach entspricht das Präparat in seiner Zusammensetzung der Formel $[(C^6H^5O^7)^2Fe^2 + C^6H^6(NH^4)^2O^7]$; es ist jedoch unentschieden, ob dasselbe thatsächlich aus einer Doppelverbindung dieser Zusammensetzung oder einem anderen, vielleicht nur mit Ammoniumcitrat gemengten Ferri-Ammoniumdoppelsalze besteht. Obiger Formel würde ein Eisenoxydgehalt: Fe^2O^3, von 22,3 Proc. entsprechen; *in praxi* enthält das nach obiger Vorschrift bereitete Präparat circa 21 Proc. Fe^2O^3. Gegen Agentien verhält sich das Ferri-Ammoniumcitrat ähnlich wie das Ferricitrat und ist dasselbe auch entsprechend letzterer Verbindung zu prüfen.

Das Ferri-Ammoniumcitrat werde in wohl verschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Eisenoxydpyrophosphat mit Ammoniumcitrat.

Syn.: *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico.*

Wie bereits S. 544 erwähnt, besitzt die Auflösung des Ammoniumcitrats die Fähigkeit, Phosphate und Pyrophosphate, welche an sich in Wasser schwer oder unlöslich sind, in eine in Wasser lösliche Form überzuführen. Dieses gilt auch für das Eisenoxydpyrophosphat. Das von der *Pharm. germ. Ed. I.* unter obigem Namen aufgenommene Präparat würde seiner Bereitungsweise nach einem Salze von der Formel $[Fe^4(P^2O^7)^3 + 2C^6H^6(NH^4)^2O^7]$ entsprechen. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob jenes Präparat thatsächlich eine solche Verbindung enthält, oder ob dasselbe nur als ein Gemenge zu betrachten ist.

Darstellung. Eine Lösung von 84 Thln. Natriumpyrophosphat in 800 Thln. destillirten Wassers werde bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren allmälig in eine Mischung von 126 Thln. salzsäurefreier Eisenchloridlösung (vom specif. Gewichte 1,280 bis 1,282) mit 500 Thln. destillirten Wassers gegossen und das gebildete Eisenoxydpyrophosphat durch wiederholtes Anrühren mit destillirtem Wasser und Decantiren der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis letztere nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nur noch eine schwache Chlorreaction liefert. Der schliesslich auf einem Filter oder Colatorium gesammelte Niederschlag werde alsdann im noch feuchten Zustande in eine Flüssigkeit eingetragen, welche durch Auflösen von 26 Thln. Citronensäure in 50 Thln. destillirten Wassers und Sättigen mit Ammoniak bereitet ist; die Lösung werde durch Umschwenken oder mässiges Erwärmen herbeigeführt. Ist alles Ferripyrophosphat gelöst, so dampfe man die gelbe Flüssigkeit bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Salmiakgeist, bis zur Syrupconsistenz ein und trockene schliesslich die Masse, ausgebreitet in dünner Schicht oder auf Glasplatten gestrichen, bei der gleichen Temperatur aus.

Eigenschaften. Das in obiger Weise dargestellte Präparat bildet durchsichtige, grünlich-gelbe Schuppen, welche sich in der doppelten Menge Wasser zu einer grünlichen, neutral oder sehr schwach sauer reagirenden Flüssigkeit von mildsalzigem, etwas süsslichem Geschmacke lösen. Gegen Agentien zeigt das Präparat ein ähnliches Verhalten, wie das Eisenoxyd-Natriumpyrophosphat (siehe I. anorgan. Theil, S. 800). Mit Ammoniak versetzt, färbt sich die verdünnte Auflösung des Präparates braun, ohne dass jedoch eine Abscheidung von Eisenhydroxyd stattfindet. Letztere tritt, unter Entwickelung von Ammoniak, ein, wenn die Lösung mit Kali- oder Natronlauge erwärmt wird. Ferrocyankalium bewirkt in der wässerigen Auflösung erst dann eine Abscheidung von Berlinerblau, wenn dieselbe mit Salzsäure versetzt ist; ebenso ruft Rhodankalium auch nur in letzterem Falle die für die Eisenoxydsalze charakteristische Rothfärbung hervor. Schwefelwasserstoffwasser bewirkt in der verdünnten wässerigen Auflösung des Präparates (1 : 200) zunächst keine Veränderung, nach einiger Zeit erfolgt jedoch Abscheidung von schwarzem Schwefeleisen.

Dem Lichte ausgesetzt, erleidet das Präparat unter Bildung von Eisenoxydulsalz eine Veränderung. In Folge dessen wird es missfarbig und zum Theil unlöslich in Wasser. Das Präparat werde daher vor Licht geschützt aufbewahrt.

Der Gehalt an Eisenoxyd ist in dem nach obiger Vorschrift bereiteten Präparate kein ganz constanter, da der Wassergehalt desselben, je nach der

Art des Trocknens, schwankt. Im wasserfreien Zustande würde das Präparat etwa 26,7 Proc. Fe^2O^3 enthalten. In praxi enthält es circa 22 Proc. Fe^2O^3.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico* ergiebt sich zunächst durch die rein gelblich-grüne Farbe und die vollständige Löslichkeit desselben in 2 bis 3 Thln. Wasser. Ammoniak verursache in der wässerigen Lösung des Präparates (1 : 10) keine Fällung: anorganische Eisensalze —, ebenso wenig erleide dieselbe, nach Zusatz von Salzsäure, durch frisch bereitete Ferricyankaliumlösung (1 : 100) eine Blaufärbung: Eisenoxydulsalz —; Silbernitratlösung bewirke in der mit Salpetersäure stark angesäuerten wässerigen Lösung (1 : 10) nur eine geringe Trübung: Chlornatrium —.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes scheide man aus der wässerigen Auflösung des Präparates das Eisen mittelst Schwefelammonium als Schwefeleisen ab, wasche letzteres mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser sorgfältig aus und führe es alsdann, wie S. 746 des I. anorgan. Theils erörtert ist, in Eisenoxyd über. Um den Eisengehalt maassanalytisch zu bestimmen, löse man etwa 0,5 g (genau gewogen) in heisser Salzsäure und bestimme in der Lösung, nachdem sie die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, das Eisen wie S. 365 erörtert ist.

In gleicher Weise, wie obiges Präparat, findet auch ein *Ferrum pyrophosphoricum cum natrio citrico* arzneiliche Anwendung. Die Darstellung letzteren Arzneimittels entspricht der des obigen Präparates, nur mit dem Unterschiede, dass unter Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse die zur Lösung des Ferripyrophosphats erforderliche Citratlösung nicht durch Neutralisation von Citronensäure mit Ammoniak, sondern mit Natronlauge oder Natriumcarbonat zu bereiten ist.

Als *Ferrum citricum effervescens* findet nachstehendes Präparat arzneiliche Anwendung: Je 30 Thle. *Ferrum pyrophosphoricum cum ammonio citrico* und Natriumbicarbonat werden mit wenig verdünntem Weingeist (von etwa 70 Proc.) zu einem feuchten Pulver zerrieben und letzteres alsdann an einem mässig warmen Orte ausgetrocknet. Die so erhaltene Masse werde hierauf zerrieben, mit 120 Thln. Natriumbicarbonat, 100 Thln. Weinsäure und 50 Thln. Zucker innig gemischt, das Gemenge durch Besprengen mit Alkohol in eine krümlige Masse verwandelt, diese durch ein Blechsieb gerieben und das auf diese Weise resultirende körnige Pulver bei mässiger Wärme getrocknet.

Aluminiumcitrat entsteht beim Auflösen von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd in wässeriger Citronensäurelösung. Bei Gegenwart von etwas überschüssiger Citronensäure trocknet die wässerige Lösung bei mässiger Wärme zu einer in Wasser löslichen, gummiartigen Masse ein.

Kupfercitrat: $C^6H^4Cu^2O^7 + 2^1/_2H^2O$, wird als ein grüner, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erzeugt, wenn man ein Gemisch der wässerigen Lösungen von Natriumcitrat (ein Molecül) und Kupfersulfat (zwei Molecüle) erwärmt.

Quecksilberoxydulcitrat und Quecksilberoxydcitrat werden als weisse Pulver erhalten beim Fällen der wässerigen Lösung von Quecksilberoxydul-, bezüglich Quecksilberoxydnitrat mit Natriumcitrat.

Silbercitrat: $C^6H^5Ag^3O^7$, entsteht als ein weisser, pulveriger, in heissem Wasser löslicher Niederschlag, beim Vermischen von Natriumcitratlösung mit Silbernitratlösung.

Uebersicht der wichtigsten Säuren der Sumpfgasreihe.

Kohlenwasserstoffe	Einbasische Säuren	Einbasische und zweiatomige Säuren	Einbasische und dreiatomige Säuren	Einbasische und vieratomige Säuren	Einbasische und fünfatomige Säuren	Einbasische u. sechsatomige Säuren	Einbasische u. siebenatomige Säuren
H^2	$H—CO.OH$ Ameisensäure	—	—	—	—	—	—
CH^4	$CH^3—CO.OH$ Essigsäure	$CH^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ Glycolsäure	$CH\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$ Glyoxalsäure	—	—	—	—
C^2H^6	$C^2H^5—CO.OH$ Propionsäure	$C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ Milchsäuren	$C^2H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$ Glycerinsäure	—	—	—	—
C^3H^8	$C^3H^7—CO.OH$ Buttersäuren	$C^3H^6\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ Oxybuttersäuren	—	$C^3H^4\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases}$ Erythroglucins.	—	—	—
C^4H^{10}	$C^4H^9—CO.OH$ Valeriansäuren	$C^4H^8\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ Oxyvaleriansäuren	—	—	$C^4H^5\begin{cases}(OH)^4\\CO.OH\end{cases}$ Arabon-, Xylon-, Ribonsäure	—	—
C^5H^{12}	$C^5H^{11}—CO.OH$ Capronsäuren	$C^5H^{10}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ Oxycapronsäuren etc.	—	—	$C^5H^7\begin{cases}(OH)^4\\CO.OH\end{cases}$ Saccharinsäuren, Rhamnonsäure	$C^5H^6\begin{cases}(OH)^5\\CO.OH\end{cases}$ Gluconsäuren, Lactonsäuren, Mannonsäuren, Gulonsäuren etc. (s. S. 489)	—
C^6H^{14}	$C^6H^{13}—CO.OH$ Oenanthylsäuren		—	—	—		$C^6H^7\begin{cases}(OH)^6\\CO.OH\end{cases}$ Dextrose-, Lävulose-carbonsäure etc. (s. S. 490)
C^7H^{16}	$C^7H^{15}—CO.OH$ Caprylsäuren		—	—	—	—	
C^8H^{18}	$C^8H^{17}—CO.OH$ Pelargonsäuren		—	—	—	—	
C^9H^{20}	$C^9H^{19}—CO.OH$ Caprinsäuren etc. (s. S. 319)		—	—	—	—	—

Uebersicht der wichtigsten Säuren der Sumpfgasreihe.

Kohlenwasserstoffe	Zweibasische Säuren	Zweibasische und dreiatomige Säuren	Zweibasische und vieratomige Säuren	Zweibasische und fünfatomige Säuren	Zweibasische und sechsatomige Säuren
H^2	$\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Oxalsäure	—	—	—	—
CH^4	$CH^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Malonsäure	$CH(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Tartronsäure	$C(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Mesoxalsäure	—	—
C^2H^6	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Bernsteins.	$C^2H^3(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Aepfelsäuren	$C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Weinsäure	—	—
C^3H^8	$C^3H^6\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Brenzweins.	$C^3H^5(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Oxybrenzweinsäuren	—	$C^3H^3(OH)^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Aposorbinsäure	—
C^4H^{10}	$C^4H^8\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Adipinsäuren etc. (s. S. 437).	—	—	$C^4H^5(OH)^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Trioxyadipinsäure, Saccharonsäure etc. (s. S. 531)	$C^4H^4(OH)^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Zuckersäure, Schleimsäure etc. (s. S. 532)

Kohlenwasserstoffe	Dreibasische Säuren	Dreibasische und vieratomige Säuren
CH^4	—	—
C^2H^6	—	—
C^3H^8	$C^3H^5\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Tricarballylsäure	$C^3H^4(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Citronensäure

Isocitronensäure:

$$\begin{array}{l} CH\!<\!{}^{OH}_{CO.OH} \\ | \\ CH-CO.OH \\ | \\ CH^2-CO.OH \end{array}$$

ist nur in ihren Salzen bekannt. Bei der Abscheidung daraus geht sie in ihr krystallinisches Anhydrid (Lacton): $C^6H^6O^6$, über. Das isocitronensaure Baryum: $(C^6H^5O^7)^2Ba^3$, entsteht durch Kochen der Trichlormethylparaconsäure: $C^6H^5Cl^3O^4$ (durch Erhitzen von Chloral, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid darstellbar) mit Barytwasser.

Oxycitronensäure: $C^6H^8O^8$, findet sich im Safte der Zuckerrüben. Nadelförmige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle.

Uebersicht der wichtigsten Säuren der Sumpfgasreihe siehe S. 551 u. 552.

i. Halogenverbindungen der Säureradicale.

Die Halogenverbindungen der Säureradicale*) entstehen aus den entsprechenden Säuren durch Ersatz der Säurehydroxyle durch Halogene, z. B.:

$\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ CO.OH \end{array}$	$\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ CO.Cl \end{array}$	$C^2H^4\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases} CO.Cl \\ CO.Cl \end{cases}$
Essigsäure	Acetylchlorid	Bernsteinsäure	Succinylchlorid.

Dieser Ersatz findet durch Chlor und durch Brom statt, wenn auf die möglichst entwässerten Säuren oder deren entwässerte Alkalisalze die betreffenden Tri- oder Pentahalogenverbindungen des Phosphors zur Einwirkung gelangen, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OH \end{array} + PCl^5 = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.Cl \end{array} + POCl^3 + HCl$$

Essigsäure, Phosphorpentachl., Acetylchl., Phosphoroxychl.

$$3\begin{array}{l} C^2H^5 \\ | \\ CO.OH \end{array} + PBr^3 = 3\begin{array}{l} C^2H^5 \\ | \\ CO.Br \end{array} + H^3PO^3$$

Propionsäure, Phosphortribromid, Propionylbromid, Phosphorige Säure.

Die Jodide der Säureradicale können nicht durch Einwirkung von Jodphosphor auf die Säuren oder auf deren Salze dargestellt werden, da hierbei, unter Abscheidung von Jod, eine tiefer greifende Zersetzung stattfindet. Sie entstehen jedoch durch Wechselwirkung zwischen Jodphosphor und den Säureanhydriden, z. B.:

$$3\left(\begin{array}{l} CH^3-CO \\ CH^3-CO \end{array}\!\!>\!O\right) + 2PJ^3 = 6\,CH^3-CO.J + P^2O^3$$

Essigsäureanhydrid, Phosphortrijodid, Acetyljodid, Phosphorigsäureanhydrid.

*) Als organische Säureradicale bezeichnet man kohlenstoffhaltige, elektronegative, meist aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende, ungesättigte Atomcomplexe, welche in Verbindung mit Hydroxyl: OH, Säuren liefern (vergl. S. 28 u. 29). Je nachdem diese Säureradicale sich mit ein, zwei oder mehreren Hydroxylgruppen zu Säuren vereinigen können, bezeichnet man dieselben als ein-, zwei- oder mehrwerthige.

Die Halogenwasserstoffsäuren sind ohne Einwirkung auf die organischen Säuren; sie sind somit nicht, wie in den Alkoholen (s. S. 134), im Stande, ein Hydroxyl durch ein Halogenatom zu ersetzen.

Durch Natriumamalgam oder besser durch Natrium und Alkohol werden die Halogenverbindungen der Säureradicale in Aldehyde und primäre Alkohole verwandelt.

Die Halogenverbindungen der Säureradicale sind meist schwere, stechend riechende, an feuchter Luft rauchende, unzersetzt flüchtige*) Flüssigkeiten. Mit Wasser zusammengebracht, sinken sie zunächst in öligen Tropfen unter, um sich alsbald damit, unter lebhafter Wärmeentwickelung, zu Halogenwasserstoff und Säure umzusetzen, z. B.:

$$CH^3—CO.Cl + H^2O = CH^3—CO.OH + HCl$$

Acetylchlorid Essigsäure.

Aehnlich wie auf Wasser, reagiren die Halogenverbindungen der Säureradicale auch auf Alkohole, indem in letzterem Falle neben Halogenwasserstoff ein zusammengesetzter Aether der betreffenden Säure gebildet wird, z. B.:

$$C^2H^5—CO.Cl + C^2H^5.OH = C^2H^5—CO.OC^2H^5 + HCl$$

Propionylchlorid Aethylalkohol Propionsäure-Aethyläther.

Durch Einwirkung der Halogenverbindungen der Säureradicale auf Cyansilber resultiren die Säurecyanide, z. B.:

$$CH^3—CO.Cl + AgCN = CH^3—CO.CN + AgCl$$

Acetylchlorid Cyansilber Acetylcyanid Chlorsilber.

Die Säurecyanide sind destillirbare Flüssigkeiten, welche jedoch bei der Aufbewahrung leicht durch Polymerisation in feste, krystallinische Verbindungen übergehen. Durch Aetzalkalien und durch Wasser werden sie leicht in Fettsäuren und Cyanwasserstoff gespalten, durch starke Salzsäure dagegen in Ketonsäuren übergeführt, z. B.:

$$CH^3—CO.CN + H^2O = CH^3—CO.OH + HCN$$

Acetylcyanid Essigsäure Cyanwasserstoff

$$CH^3—CO.CN + 2H^2O + HCl = CH^3—CO—CO.OH + NH^4Cl$$

Acetylcyanid Brenztraubensäure.

Acetylcyanid: $CH^3—CO.CN$, siedet bei 93° C.; Diacetylcyanid: $[CH^3—CO.CN]^2$, schmilzt bei 69° C.; Propionylcyanid: $C^2H^5—CO.CN$, siedet bei 108 bis 110° C.; Dipropionylcyanid: $[C^2H^5—CO.CN]^2$, schmilzt bei 59° C.

k. Säureamide oder Amide**).

Ammoniak führt die Halogenverbindungen der Säureradicale in primäre Säureamide oder in Amide über, d. h. in Verbindungen, welche aufzu-

*) Acetylchlorid: $CH^3—CO.Cl$, siedet bei 53° C.; Acetylbromid: $CH^3—CO.Br$, bei 81° C.; Acetyljodid: $CH^3—CO.J$, bei 108° C.; Propionylchlorid: $C^2H^5—CO.Cl$, bei 80°; Propionylbromid: $C^2H^5—CO.Br$, bei 104° C.; Propionyljodid: $C^2H^5—CO.J$, bei 127°; Butyrylchlorid: $C^3H^7—CO.Cl$, bei 101° C.; Isobutyrylchlorid: $C^3H^7—CO.Cl$, bei 92° C.; Isovalerylchlorid: $C^4H^9—CO.Cl$, bei 115°; Succinylchlorid: $C^2H^4\begin{cases}CO.Cl\\CO.Cl\end{cases}$, bei 190° etc.

**) Als Amidine bezeichnet man Basen, die zu betrachten sind als primäre Säureamide, in denen das O-Atom der CO-Gruppe durch NH ersetzt ist:

fassen sind als Säuren, deren Säurehydroxyle **sämmtlich** durch die einwerthige **Amidgruppe**: NH^2, ersetzt sind, oder als ein oder zwei Molecüle Ammoniak, worin ein, bezüglich zwei Wasserstoffatome durch ein Säureradical vertreten sind, z. B.:

$$CH^3{-}CO.Cl + NH^3 = CH^3{-}CO.NH^2 + HCl$$

Acetylchlorid — Ammoniak — Acetamid — Chlorwasserstoff

$CH^3{-}CO.OH$	$CH^3{-}CO.NH^2$	NH^3	$N\begin{cases}H^2\\(CH^3{-}CO)\end{cases}$
Essigsäure	Acetamid;	Ammoniak	Acetamid
$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^2H^4\begin{cases}CO.NH^2\\CO.NH^2\end{cases}$	N^2H^6	$N^2\begin{cases}H^4\\\left(C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\right)\end{cases}$
Bernsteinsäure	Succinamid;	Ammoniak	Succinamid.

Sind in einem Molecüle Ammoniak zwei Atome Wasserstoff durch zwei einwerthige oder durch ein zweiwerthiges Säureradical vertreten, so bezeichnet man diese, die zweiwerthige **Imidgruppe**: NH, enthaltenden Verbindungen als **Säureïmide** oder als **secundäre Säureamide**, z. B.:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C^2H^3O}{C^2H^3O}{>}NH \qquad\qquad C^2H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}NH$$

Diacetamid — Succinimid.

Sind in einem Molecül Ammoniak sämmtliche Wasserstoffatome durch einwerthige Säureradicale ersetzt, so bezeichnet man diese Verbindungen als tertiäre Säureamide, z. B.: $N(C^2H^3O)^3$, Triacetamid.

Die **primären Säureamide** oder **Amide** entstehen ferner: 1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Säureanhydride:

$$(C^2H^3O)^2O + 2NH^3 = C^2H^3O.NH^2 + C^2H^3O.ONH^4$$

Essigsäureanhydrid — Acetamid — Ammoniumacetat.

2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aether:

$$C^2H^3O.OC^2H^5 + NH^3 = C^2H^3O.NH^2 + C^2H^5.OH$$

Essigsäure-Aethyläther — Acetamid.

$$CH^3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow NH^2} \qquad\qquad CH^3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH}{\searrow NH^2}$$

Acetamid — Acetamidin.

Die Amidine entstehen durch Behandeln der **Imidoäther** mit Ammoniak oder mit Aminbasen, d. h. von zusammengesetzten Aethern, in denen das O-Atom der CO-Gruppe durch NH ersetzt ist. Letztere Verbindungen entstehen durch Einwirkung von HCl-Gas auf ein Gemisch gleicher Molecüle eines Nitrils und eines Alkohols, z. B.:

$$CH^3{-}CN + C^2H^5.OH + HCl = CH^3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH}{\searrow O.C^2H^5}, HCl$$

Acetonitril — Alkohol — Acetimidoäther

$$CH^3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH}{\searrow O.C^2H^5}, HCl + NH^3 = CH^3{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH}{\searrow NH^2}, HCl + C^2H^5.OH$$

Acetamidin.

Thioamide sind Amide, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:

$$CH^3{-}CO.NH^2 \qquad\qquad CH^3{-}CS.NH^2$$

Acetamid — Thioacetamid.

Die Thioamide entstehen durch Einwirkung von P^2S^5 auf die Amide, sowie von H^2S auf die Nitrile. Die Thioamide besitzen mehr sauren Charakter als die Amide.

3. Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze organischer Säuren oder durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen derselben auf 230° C.:

$$C^2H^3O.ONH^4 \quad = \quad H^2O \quad + \quad C^2H^3O.NH^2$$

Ammoniumacetat Acetamid.

4. Durch trockene Destillation der Natriumsalze organischer Säuren mit Chlorammonium, z. B.:

$$H{-}CO.ONa \;+\; NH^4Cl \;=\; NaCl \;+\; H^2O \;+\; H{-}CO.NH^2$$

Natriumformiat Formamid.

5. Durch zwei- bis dreitägiges Kochen von einem Molecül Rhodanammonium mit $2\frac{1}{2}$ Molecülen der wasserfreien einbasischen Säuren am Rückflusskühler und darauf folgende Destillation:

$$C^2H^3O.OH \;+\; CNS.NH^4 \;=\; C^2H^3O.NH^2 \;+\; H^2O \;+\; CNSH$$

Essigsäure Rhodanammonium Acetamid Rhodanwasserstoff.

Secundäre und tertiäre Säureamide entstehen nach vorstehenden Reactionen nicht. Dieselben werden gebildet beim Erhitzen der Nitrile mit den betreffenden einbasischen Säuren, bezüglich deren Anhydriden, z. B.:

$$CH^3.CN \;+\; CH^3{-}CO.OH \;=\; \begin{matrix} CH^3{-}CO \\ CH^3{-}CO \end{matrix}{>}NH$$

Acetonitril Essigsäure Diacetamid

$$CH^3.CN \;+\; \begin{matrix} CH^3{-}CO \\ CH^3{-}CO \end{matrix}{>}O \;=\; N(CH^3{-}CO)^3$$

Acetonitril Essigsäureanhydrid Triacetamid.

Die Säureamide bilden meist feste, krystallisirbare Verbindungen, die sich in Alkohol und Aether lösen. Die kohlenstoffärmeren Säureamide sind auch in Wasser löslich und unzersetzt destillirbar. Die primären Säureamide besitzen sowohl den Charakter einer schwachen Base, indem sie mit Säuren Salze bilden, als auch den einer schwachen Säure, da sie die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff gegen einige Metalle, z. B. Silber und Quecksilber, auszutauschen. Diese beiden Arten von salzartigen Verbindungen zeigen jedoch nur eine geringe Beständigkeit. Die secundären und tertiären Säureamide sind indifferente Körper, die weder basische, noch saure Eigenschaften zeigen.

Durch Kochen mit Wasser werden die Säureamide in die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren übergeführt, z. B.:

$$CH^3{-}CO.NH^2 + H^2O \;=\; CH^3{-}CO.ONH^4$$

Acetamid Ammoniumacetat.

Noch leichter wird diese Zersetzung durch Kochen mit Basen oder Säuren bewirkt. Beim Erwärmen mit P^2O^5 liefern die primären Säureamide Nitrile, z. B.:

$$CH^3{-}CO.NH^2 \;=\; H^2O \;+\; CH^3{-}CN$$

Acetamid Acetonitril.

Formamid: $H{-}CO.NH^2$, welches durch wiederholtes Sättigen von Ameisensäure-Aethyläther mit Ammoniakgas und darauf folgende Destillation, sowie durch trockene Destillation von Ammoniumformiat oder eines Gemisches von Natriumformiat und Chlorammonium dargestellt wird, ist eine dicke, bei 192 bis 195° C. unter theilweiser Zersetzung (CO, NH^3, HCN, H^2O) siedende Flüssigkeit. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in Formamidlösung unter Bildung von Quecksilberformamid: $(H{-}CO.NH)^2Hg$, dessen Lösung zu subcutanen Injectionen empfohlen wird: *Hydrargyrum formamidatum solutum*. Das reine Quecksilberformamid ist bisher nicht bekannt.

Acetamid: $CH^3—CO.NH^2$, bildet zerfliessliche, eigenartig riechende, bei 82° C. schmelzende und bei 227° C. siedende Krystalle. Diacetamid: $(CH^3—CO)^2NH$, schmilzt bei 78° C., Triacetamid: $(CH^3—CO)^3N$, bei 78° C.

Propionamid: $C^3H^5O.NH^2$, Schmelzpunkt 79° C.; Butyramid: $C^4H^7O.NH^2$, Schmelzpunkt 115° C.; Isobutyramid: $C^4H^7O.NH^2$, Schmelzpunkt 125° C.; Isovaleramid: $C^5H^9O.NH^2$, Schmelzpunkt 127° C.; Laurinamid: $C^{12}H^{23}O.NH^2$, Schmelzpunkt 102° C.; Myristinamid: $C^{14}H^{27}O.NH^2$, Schmelzpunkt 104° C.; Stearinsäureamid: $C^{18}H^{35}O.NH^2$, Schmelzpunkt 109° C.

Oxamid: $\begin{matrix} CO.NH^2 \\ | \\ CO.NH^2 \end{matrix}$, s. S. 444; Malonamid: $CH^2(CO.NH^2)^2$, Schmelzpunkt 170° C., in Wasser 1 : 12 löslich; Succinamid: $C^2H^4(CO.NH^2)^2$, Schmelzpunkt 242° C., in Wasser 1 : 220 löslich. Succinimid s. S. 453.

Als Aminsäuren bezeichnet man stickstoffhaltige, die Gruppe NH^2 enthaltende Säuren, welche sich von den mehrbasischen Säuren derartig ableiten, dass die Säurehydroxyle nur theilweise durch NH^2 ersetzt sind, z. B.:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO.NH^2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} \qquad C^2H^4\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} \qquad C^2H^4\begin{cases} CO.NH^2 \\ CO.OH \end{cases}$$

Oxalsäure — Oxaminsäure — Bernsteinsäure — Succinaminsäure.

Ueber Oxaminsäure, auch durch anhaltendes Kochen von Oxamid mit Ammoniak und Zerlegen des hierdurch gebildeten Ammoniumsalzes durch HCl, darstellbar, s. S. 445. Succinaminsäure, durch Kochen von Succinimid mit Barytwasser darstellbar, ist eine krystallinische, leicht zersetzbare Masse.

Ueber die Amidosäuren, Oxysäuren, deren Alkoholhydroxyl durch NH^2 vertreten ist, siehe S. 467.

1. Säureanhydride.

Die organischen Säureanhydride entstehen aus den betreffenden Säuren durch Austritt sämmtlicher, durch Metall vertretbarer Wasserstoffatome in Gestalt von Wasser. Ihrer Zusammensetzung nach lassen sich die Säureanhydride auch auffassen als die Oxyde der Säureradicale, ähnlich wie man die Aether als die Oxyde der Alkoholradicale betrachten kann, z. B.:

$$2\,CH^3—CO.OH \qquad \begin{matrix} CH^3—CO \\ CH^3—CO \end{matrix}\!>\!O \qquad C^2H^4\begin{cases} CO.OH \\ CO.OH \end{cases} \qquad C^2H^4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!>\!O$$

Essigsäure — Essigsäureanhydrid; Bernsteinsäure — Bernsteinsäureanhydrid

$$2\,C^2H^5.OH \qquad \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!>\!O \qquad C^2H^4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases} \qquad C^2H^4O$$

Aethylalkohol — Aethyläther; Aethylenglycol — Aethylenäther.

Die Darstellung der Anhydride einbasischer Säuren gelingt kaum durch directe Entziehung von Wasser. Dieselben werden dagegen leicht erhalten: 1. Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die wasserfreien Alkalisalze, besonders die Natriumsalze der Säuren. Enthalten Salze und Chlorid dasselbe Säureradical, so entstehen hierbei die sogenannten einfachen Säureanhydride, sind die darin enthaltenen Säureradicale dagegen verschiedene, so werden sogenannte gemischte Säureanhydride gebildet, z. B.:

$$CH^3—CO.Cl + CH^3—CO.ONa = \begin{matrix} CH^3—CO \\ CH^3—CO \end{matrix}\!>\!O + NaCl$$

Acetylchlorid — Natriumacetat — Essigsäureanhydrid

$$CH^3—CO . Cl + C^2H^5—CO . ONa = \begin{matrix}CH^3—CO\\C^2H^5—CO\end{matrix}>O + NaCl$$

Acetylchlorid Natriumpropionat Essigsäure-Propionsäureanhydrid.

2. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die wasserfreien Alkalisalze der Säuren, z. B.:

$$4CH^3—CO . ONa + POCl^3 = 2\left(\begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O\right) + NaPO^3 + 3NaCl$$

Natriumacetat Phosphoroxychlorid Essigsäureanhydrid Natriummetaphosphat Chlornatrium.

Aehnlich wie $POCl^3$ wirkt auch Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$.

3. Durch Einwirkung der Säurechloride auf entwässerte Oxalsäure:

$$2CH^3—COCl + C^2H^2O^4 = 2HCl + CO^2 + CO + \begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O.$$

4. Durch Erhitzen der Säurechloride mit Silber- oder Bleinitrat:

$$2CH^3—COCl + 2AgNO^3 = 2AgCl + N^2O^5 + \begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O.$$

Die Anhydride zweibasischer Säuren (vergl. S. 436) entstehen meist beim vorsichtigen Erhitzen der Säuren selbst, indem aus einem Molecül derselben ein Molecül Wasser austritt, z. B.:

$$C^2H^4\begin{cases}CO . OH\\CO . OH\end{cases} = H^2O + C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$$

Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid.

Ueber die Anhydridbildung der Alkoholsäuren s. S. 465 u. f.

Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper von neutraler Reaction, welche durch Wasser und durch Alkohole allmälig eine Zersetzung erleiden. Mit Wasser zusammengebracht, mischen sie sich damit zunächst nicht, zersetzen sich aber mit demselben nach einiger Zeit unter Bildung freier Säuren, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O + H^2O = 2CH^3—CO . OH$$

Essigsäureanhydrid Essigsäure.

Die kohlenstoffreicheren Säureanhydride zeigen gegen Wasser grössere Beständigkeit als die kohlenstoffärmeren, so dass sie sogar mit siedendem Wasser behandelt werden können, ohne hierdurch vollständig in die entsprechenden Säuren überzugehen. Von Aetzalkalien werden alle Säureanhydride rasch in Alkalisalze der correspondirenden Säuren verwandelt.

In Alkohol lösen sich die Säureanhydride, unter allmäliger Bildung von zusammengesetzten Aethern und freier Säure, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O + C^2H^5 . OH = CH^3—CO . OC^2H^5 + CH^3—CO . OH$$

Essigsäureanhydrid Aethylalkohol Essigsäure-Aethyläther Essigsäure.

Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff führen die erhitzten Säureanhydride in freie Säuren und Halogenverbindungen der Säureradicale über, z. B.:

$$\begin{matrix}CH^3—CO\\CH^3—CO\end{matrix}>O + HCl = CH^3—CO . OH + CH^3—COCl$$

Essigsäureanhydrid Essigsäure Acetylchlorid.

Durch Einwirkung von Chlor werden sie in Säurechloride und in freie chlorirte Säuren gespalten, z. B.:

$$\begin{matrix} CH^3—CO \\ CH^3—CO \end{matrix}\!\!>O + 2Cl = CH^2Cl—CO.OH + CH^3—CO.Cl$$

Essigsäureanhydrid Chlor Monochloressigsäure Acetylchlorid.

Mit Aldehyden verbinden sich die Säureanhydride zu zusammengesetzten Aethern der im freien Zustande nicht bekannten zweiatomigen Alkohole, welche die beiden OH-Gruppen an ein und demselben Kohlenstoffatom gebunden enthalten (vergl. S. 246 u. f.), z. B.:

$$CH^3—COH + \begin{matrix} CH^3—CO \\ CH^3—CO \end{matrix}\!\!>O = CH^3—CH\!\!<\!\begin{matrix} O.OC—CH^3 \\ O.OC—CH^3 \end{matrix}$$

Acetaldehyd Essigsäureanhydrid Aethylidendiacetat.

Durch Natriumamalgam werden die Säureanhydride in Aldehyde und primäre Alkohole, durch Ammoniak in Amide (siehe S. 554) übergeführt.

Das Essigsäureanhydrid: $(C^2H^3O)^2O$, ist eine bewegliche, bei 137° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,080 bei 15° C. Das Propionsäureanhydrid: $(C^3H^5O)^2O$, siedet bei 168° C.; das Normalbuttersäureanhydrid: $(C^4H^7O)^2O$, bei 192° C.; das Isobuttersäureanhydrid: $(C^4H^7O)^2O$, bei 182° C.; das Isovaleriansäureanhydrid, $(C^5H^9O)^2O$, bei 215° C. Das Myristinsäureanhydrid: $(C^{14}H^{27}O)^2O$, ist eine fettartige, bei 54° C. schmelzende Masse; das Palmitinsäureanhydrid: $(C^{16}H^{31}O)^2O$, schmilzt bei 64° C.

Das Bernsteinsäureanhydrid: $C^4H^4O^3$, bildet farblose, bei 120° schmelzende Nadeln.

Ein Ameisensäureanhydrid: $(HCO)^2O$, und ein Oxalsäureanhydrid: $(CO)^2O$, ist nicht bekannt.

m. Aethersäuren und zusammengesetzte Aether.

Treten Alkohole und Säuren mit einander in Wechselwirkung, so findet in der Säure, unter Austritt von Wasser, ein Austausch der durch Metall vertretbaren — typischen — Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale, statt, z. B.:

$$CH^3—CO.OH + CH^3.OH = CH^3—CO.OCH^3 + H^2O$$

Essigsäure Methylalkohol Essigsäure-Methyläther Wasser

$$HNO^3 + C^2H^5.OH = C^2H^5.NO^3 + H^2O$$

Salpetersäure Aethylalkohol Salpetersäure-Aethyläther Wasser

$$H^2SO^4 + C^3H^7.OH = C^3H^7.HSO^4 + H^2O$$

Schwefelsäure Propylalkohol Propylschwefelsäure Wasser.

Werden bei diesem Processe, der sich der Einwirkung der Säuren auf die Basen zur Seite stellt, sämmtliche in der betreffenden Säure vorhandenen typischen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt, so bezeichnet man die auf diese Weise entstehende Verbindung als einen zusammengesetzten Aether oder als einen Ester, wird dagegen nur ein Theil jener typischen Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale ausgetauscht, so resultirt ein saurer Ester oder eine Aethersäure. Erstere Verbindungen entsprechen somit den neutralen, letztere den sauren Salzen, z. B.:

K^2SO^4	$KHSO^4$
Neutrales Kaliumsulfat	Saures Kaliumsulfat
$(C^2H^5)^2SO^4$	$C^2H^5HSO^4$
Schwefelsäure-Aethyläther	Aethylschwefelsäure.

Die Bildung von Aethersäuren ist naturgemäss, ebenso wie die saurer Salze, nur bei mehrbasischen Säuren möglich.

Die zusammengesetzten Aether lassen sich auch auffassen als Alkohole, in denen die Hydroxylwasserstoffatome vollständig durch Säureradicale ersetzt sind, z. B.:

$C^2H^5 . OH$	$C^2H^5 . O . C^2H^3O$
Aethylalkohol	Essigsäure-Aethyläther
$C^3H^5(OH)^3$	$C^3H^5(O . NO^2)^3$
Glycerin	Salpetersäure-Glycerinäther.

1. Aether anorganischer Säuren.

Von den Methoden, welche zur Darstellung der zusammengesetzten Aether anorganischer Säuren dienen, sind die nachstehenden die gebräuchlichsten:

a. Die directe Einwirkung einbasischer Säuren auf die Alkohole, z. B.:

$$HNO^3 + C^2H^5 . OH = C^2H^5 . NO^3 + H^2O$$

Salpetersäure, Aethylalkohol, Salpetersäure-Aethyläther, Wasser.

Diese Reaction ist jedoch bei Anwendung äquivalenter Mengen von Alkohol und Säure, selbst auch, wenn sie durch Erwärmung gefördert wird, stets nur eine partielle, indem das bei diesem Processe gebildete Wasser umgekehrt wieder eine Spaltung des gebildeten Esters in seine Componenten:

$$C^2H^5 . NO^3 + H^2O = C^2H^5 . OH + HNO^3$$

herbeiführt, so dass nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand eintritt, wo neue Aethermengen nicht gebildet werden, trotzdem die Flüssigkeit noch Alkohol und Säure im unveränderten Zustande enthält. Ein Ueberschuss von Alkohol oder von Säure erhöht die Ausbeute an Ester.

Wirken mehrbasische Säuren auf Alkohol ein, so entstehen vorwiegend die entsprechenden Aethersäuren, z. B.:

$$H^2SO^4 + C^2H^5 . OH = C^2H^5 . HSO^4 + H^2O$$

Schwefelsäure, Aethylalkohol, Aethylschwefelsäure, Wasser.

b. Das Erwärmen der Silbersalze der Säuren mit den Jodverbindungen der Alkoholradicale, z. B.:

$$Ag^3PO^4 + 3\,C^2H^5J = (C^2H^5)^3PO^4 + 3\,AgJ$$

Silberphosphat, Jodäthyl, Phosphorsäure-Aethyläther, Jodsilber.

c. Die Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die Alkohole oder geeigneter noch auf deren Natriumverbindungen, die Natriumalkylate, z. B.:

$$SO^2Cl^2 + 2\,C^2H^5 . ONa = (C^2H^5)^2SO^4 + 2\,NaCl$$

Schwefelsäurechlorid, Natriumäthylat, Schwefelsäure-Aethyläther, Chlornatrium.

Die zusammengesetzten Aether der anorganischen Säuren sind fast alle ohne Zersetzung flüchtig, wogegen dies bei den Aethersäuren nicht der Fall ist. In Wasser lösen sich die zusammengesetzten Aether nur wenig, und zwar mit neutraler Reaction, dagegen sind die Aethersäuren leicht, mit stark saurer Reaction darin löslich. Mit Basen liefern die letzteren meist krystallisirbare Salze.

Werden die zusammengesetzten Aether und die Aethersäuren mit Wasser erhitzt, so zerfallen sie in ihre Componenten, d. h. je in einen Alkohol und eine Säure. Besonders leicht vollzieht sich diese Spaltung bei der Einwirkung von Kalium- oder Natriumhydroxyd, wobei neben einem Alkohol das entsprechende Salz der betreffenden Säure gebildet wird, z. B.:

$$\underset{\text{Salpetersäure-Aethyläther}}{C^2H^5 . NO^3} + KOH = \underset{\text{Aethylalkohol.}}{C^2H^5 . OH} + KNO^3$$

Letzterer Process wird als Verseifung bezeichnet.

α. Aether der schwefligen Säure.

Die Aether der schwefligen Säure leiten sich zum Theil ab von der Säure $SO<^{OH}_{OH}$, zum Theil von der ihr isomeren Verbindung $SO^2<^{H}_{OH}$.

Die Aether der symmetrischen schwefligen Säure: $SO(OR^1)^2$, (R^1 = einwerthiges Alkoholradical) entstehen durch Einwirkung von Schwefligsäurechlorid: $SOCl^2$, auf die betreffenden Alkohole, z. B.:

$$SOCl^2 + 2\,C^2H^5 . OH = SO(O . C^2H^5)^2 + 2\,HCl.$$

Dieselben bilden farblose, in Wasser unlösliche, destillirbare Flüssigkeiten von pfefferminzartigem Geruche.

Der schwefligsaure Methyläther: $SO(O . CH^3)^2$, siedet bei 121° C.; der Schwefligsäure-Aethyläther: $SO(O . C^2H^5)^2$ bei 161° C.

Saure schwefligsaure Aether oder Aetherschwefligsäuren: $SO<^{OH}_{OR^1}$, sind bis jetzt nicht bekannt. Isomer mit letzteren Verbindungen sind die Alkylsulfosäuren oder Alkylsulfonsäuren, welche als die Aethersäuren oder die sauren Ester der Säure $SO^2<^{H}_{OH}$ betrachtet werden können, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylschweflige Säure}}{\begin{array}{c} O . C^2H^5 \\ | \\ SO \\ | \\ OH \end{array}} \qquad \underset{\text{Aethylsulfonsäure.}}{\begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ SO^2 \\ | \\ OH \end{array}}$$

In den Sulfonsäuren ist der Schwefel der einwerthigen Gruppe SO^3H, der Sulfongruppe, direct an Kohlenstoff gebunden, wogegen in den damit isomeren Aetherschwefligsäuren der Schwefel an Sauerstoff und letzterer erst an Kohlenstoff gebunden ist. Die Alkylsulfonsäuren zeichnen sich, im Vergleiche zu den übrigen ätherartigen Verbindungen der schwefligen Säure, durch eine grosse Beständigkeit aus, indem dieselben beim Kochen mit Wasser und selbst mit ätzenden Alkalien nicht zersetzt werden. Sie bilden stark sauer reagirende, zerfliessliche, krystallinische Massen.

Die Alkylsulfonsäuren werden gebildet bei der Oxydation der Mercaptane (siehe S. 269). Ihre Aether, d. h. die Aether der unsymmetrischen schwefligen Säure: $SO^2<^{H}_{OH}$, entstehen bei der Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf neutrales Silbersulfit, z. B.:

$$SO^2<^{Ag}_{O . Ag} + 2\,C^2H^5J = SO^2<^{C^2H^5}_{O . C^2H^5} + 2\,AgJ.$$

Da letztere Verbindungen nicht identisch, sondern nur isomer mit den symmetrischen Schwefligsäureäthern sind (der Methyläther siedet gegen 198° C., der Aethyläther bei 213,5° C.):

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{l} O\,.\,C^2H^5 \\ | \\ SO \\ | \\ O\,.\,C^2H^5 \end{array} & \qquad\qquad \begin{array}{l} C^2H^5 \\ | \\ SO^2 \\ | \\ O\,.\,C^2H^5 \end{array} \end{array}$$

Schwefligsäure-Aethyläther Aethylsulfonsäure-Aethyläther,

so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die Salze der schwefligen Säuren der unsymmetrischen Formel: $SO^2<^{H}_{OH}$, entsprechen (vergl. I. anorg. Thl., S. 183).

β. Aether der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure bildet vermöge ihrer Zweibasicität zwei Reihen von ätherartigen Verbindungen: Aethersäuren und zusammengesetzte Aether, je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in derselben durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt werden.

1. Die Aethersäuren der Schwefelsäure oder die Alkylschwefelsäuren: R^IHSO^4 (R^I = einwerthiges Alkoholradical), entstehen unter starker Erwärmung beim Vermischen eines Alkoholes mit concentrirter Schwefelsäure, ohne dass jedoch dabei eine vollständige Umsetzung zwischen Alkohol und Säure stattfindet (vergl. S. 560). Zur Abscheidung der Aethersäuren wird das wieder erkaltete Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat gesättigt. Die unverändert gebliebene Schwefelsäure wird hierdurch als Baryumsulfat abgeschieden, wogegen die Baryumsalze der gebildeten Alkylschwefelsäuren gelöst bleiben und nach der Filtration durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht werden können. Die freien Alkylschwefelsäuren erhält man entweder aus der Lösung der Baryumsalze durch genaues Ausfällen des Baryums mittelst Schwefelsäure, oder durch Zersetzung der durch Sättigung des obigen Reactionsproductes mit Bleicarbonat dargestellten Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoff.

Durch Verdunsten im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur lassen sich die wässerigen Lösungen der Alkylschwefelsäuren concentriren, wobei letztere meist als syrupartige, stark saure Flüssigkeiten zurückbleiben.

Die Alkylschwefelsäuren entstehen auch durch directe Vereinigung von Schwefelsäure mit den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe (vergl. S. 118).

Die Alkylschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillirbare, stark sauer reagirende Flüssigkeiten, welche mit Wasser und mit Alkohol, nicht mit Aether mischbar sind. Den Basen gegenüber verhalten sie sich als starke einbasische Säuren, deren Salze meist gut krystallisirbar sind. Bei längerem Stehen, schneller beim Kochen, zerfallen die Alkylschwefelsäuren in wässeriger Lösung in einen Alkohol und in Schwefelsäure. Aehnlich verhalten sich ihre Salze, welche namentlich durch anhaltendes Kochen der concentrirten sauren, weniger leicht der alkalischen Lösung in einen Alkohol und ein Sulfat zerfallen. Bei der Destillation liefern die Alkylschwefelsäuren und deren Salze einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe und freie Schwefelsäure, bezüglich ein saures Sulfat, z. B.:

$$C^2H^5\,.\,HSO^4 = C^2H^4 + H^2SO^4$$

Aethylschwefelsäure Aethylen Schwefelsäure.

Phosphorpentachlorid führt die Salze der Alkylschwefelsäuren in Chlorsulfonsäureäther: $Cl\,.\,SO^2\,.\,OR^I$ (R^I = einwerthiges Alkoholradical) über.

Die Alkylschwefelsäuren bilden wichtige Zwischenproducte bei der Darstellung der einfachen Aether (vergl. S. 274), sowie der zusammengesetzten Aether organischer Säuren (siehe dort). Ihre Alkalisalze dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung zahlreicher organischer Verbindungen, z. B. der Mercaptane, der Nitrile etc.

Methylschwefelsäure: $CH^3 . HSO^4$, welche beim Vermischen von zwei Theilen englischer Schwefelsäure mit einem Theile Methylalkohol und Stehenlassen dieses Gemisches während mehrerer Stunden in der Wärme gebildet wird, ist ein dickes, bei — 30° C. nicht erstarrendes Oel. Das Kaliumsalz: $CH^3 . KSO^4 + \frac{1}{2} H^2O$, bildet zerfliessliche Blättchen; das Baryumsalz: $(CH^3 . SO^4)^2Ba + 2 H^2O$, krystallisirt in monoklinen Tafeln; das Bleisalz: $(CH^3 . SO^4)^2Pb + H^2O$, bildet lange, zerfliessliche Prismen.

Aethylschwefelsäure: $C^2H^5 . HSO^4$, wird gebildet beim raschen Vermischen gleicher Volum-Theile Aethylalkohol und concentrirter Schwefelsäure, und Stehenlassen der heissen Mischung an einem warmen Orte während mehrerer Stunden. Aus der so resultirenden Flüssigkeit kann die Aethylschwefelsäure leicht, wie oben erörtert, abgeschieden werden. Sie bildet eine wasserhelle, syrupartige, leicht zersetzbare Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1.316 bei 16°. Ihr Kaliumsalz: $C^2H^5 . KSO^4$, krystallisirt in wasserfreien, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslichen Tafeln. Das Baryumsalz: $(C^2H^5 . SO^4)^2Ba + 2 H^2O$, das Calciumsalz: $(C^2H^5 . SO^4)^2Ca + 2 H^2O$, und das Bleisalz: $(C^2H^5 . SO^4)^2Pb + 2 H^2O$, bilden grosse, blätterige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Die Aethylschwefelsäure bildet einen Bestandtheil der arzneilich angewendeten *Mixtura sulfurica acida* (Haller'sches Sauer), welche durch Vermischen von einem Theile reiner concentrirter Schwefelsäure und drei Theilen Alkohol bereitet wird.

Isoamylschwefelsäure: $C^5H^{11} . HSO^4$. Durch Mischen gleicher Theile Gährungsamylalkohol und concentrirter Schwefelsäure und Neutralisiren des einige Zeit sich selbst überlassenen Gemisches mit Baryumcarbonat, erhält man zwei isomere, in grossen Blättern krystallisirende Baryumamylsulfate, welche sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser durch Umkrystallisation trennen lassen. Das schwerer lösliche, in grösserer Menge entstehende Baryumsalz ist das des optisch inactiven, das leichter lösliche das des optisch activen Isoamylalkohols (vergl. S. 242). Durch Destillation mit Wasser können aus diesen Salzen die beiden Alkoholmodificationen gewonnen werden.

---

2. **Die neutralen Aether der Schwefelsäure** werden mit Ausnahme des Schwefelsäuremethyläthers: $(CH^3)^2SO^4$, nicht gebildet bei der directen Einwirkung von Schwefelsäure auf die betreffenden Alkohole. Sie entstehen durch Einwirkung der Jodalkyle auf Silbersulfat, sowie durch Einwirkung von Sulfurylchlorid: SO^2Cl^2, oder von Sulfuryloxychlorid: $SO^2 \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}$, auf Alkohole.

Die Schwefelsäureäther bilden dicke, pfefferminzartig riechende Flüssigkeiten, welche meist nicht ganz ohne Zersetzung destillirbar sind. In Alkohol und auch in Aether lösen sich dieselben leicht auf, wenig aber in Chloroform. Durch Wasser werden sie in Alkylschwefelsäuren und in Alkohol zerlegt.

Dimethylsulfat: $(CH^3)^2SO^4$, siedet bei 188°; Diäthylsulfat: $(C^2H^5)^2SO^4$, bei 208° C.

γ. **Die Aether der unterchlorigen Säure**: $CH^3 . OCl$, $C^2H^5 . OCl$, bilden gelbe, explosibele Flüssigkeiten von durchdringendem Chlorgeruche.

Dieselben entstehen beim Vermischen der Alkohole mit starker wässeriger, unterchloriger Säure oder beim Leiten von Chlor in ein gekühltes Gemisch des betreffenden Alkohols mit Natronlauge.

δ. Aether der salpetrigen Säure.

Die zusammengesetzten Aether der salpetrigen Säure, $C^nH^{2n+1}.O.NO$, entstehen durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid: N^2O^3, auf die betreffenden Alkohole, z. B.:

$$2\,C^2H^5.OH + N^2O^3 = 2\,C^2H^5.O.NO + H^2O$$

Aethylalkohol — Salpetrigsäureäthyläther

oder durch Destillation des betreffenden Alkohols mit Kaliumnitrit, unter Zusatz von Schwefelsäure. Im unreinen Zustande werden die Salpetrigsäureäther auch gebildet bei der Destillation der Alkohole mit mässig verdünnter Salpetersäure (siehe *Spiritus nitrico-aethereus*).

Isomer mit den Salpetrigsäureäthern der Formel $C^nH^{2n+1}.O.NO$ sind die Nitroparaffine oder Nitroethane, Verbindungen, welche aufzufassen sind als Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe, in denen ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe NO^2 — die Nitrogruppe — ersetzt ist. Beide Verbindungsarten enthalten die Gruppe NO^2; während jedoch in den Salpetrigsäureäthern diese Gruppe durch ein Sauerstoffatom an Kohlenstoff gebunden ist, ist die Bindung derselben in den Nitroethanen durch das Stickstoffatom vermittelt, z. B.:

Salpetrigsäure-Aethyläther	Nitroäthan.
CH^3	CH^3
|	|
CH^2	CH^2
|	|
$O.NO$	NO^2

Die Nitroethane unterscheiden sich ferner von den isomeren Salpetrigsäureäthern durch den höheren Siedepunkt und besonders durch das Verhalten gegen Kalilauge und gegen nascirenden Wasserstoff. Während die Salpetrigsäureäther durch Kalilauge gespalten (verseift) werden in einen Alkohol und in salpetrige Säure, bezüglich deren Kaliumsalz, wird in den kohlenstoffärmeren Nitroethanen hierbei ein Atom Wasserstoff gegen Kalium ausgetauscht, z. B.:

$$C^2H^5.O.NO + KOH = C^2H^5.OH + KNO^2$$

Salpetrigsäure-Aethyläther — Aethylalkohol.

$$C^2H^5.NO^2 + KOH = C^2H^4K.NO^2 + H^2O$$

Nitroäthan — Kalium-Nitroäthan.

Durch nascirenden Wasserstoff (Eisen und Essigsäure) werden die Nitroethane in primäre Aminbasen übergeführt, indem die Gruppe NO^2 in die Gruppe NH^2 — die Amidogruppe — verwandelt wird. Bei allmäliger Reduction (Zinnchlorür und Salzsäure) gehen die Nitroethane zunächst in Alkylhydroxylamin und alsdann in primäre Aminbasen über:

$CH^2.NO^2$	$CH^3.NH.OH$	$CH^3.NH^2$
Nitromethan	Methylhydroxylamin	Methylamin.

Die Salpetrigsäureäther liefern bei der gleichen Behandlung neben einem Alkohol Hydroxylamin und Ammoniak.

Die Nitroethane entstehen neben den damit isomeren Aethern der salpetrigen Säure bei der Einwirkung der Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale auf Silbernitrit, z. B.:

$$C^2H^5J + AgNO^2 = C^2H^5.NO^2 + AgJ$$

Jodäthyl — Silbernitrit — Nitroäthan — Jodsilber.

Nitrohexan: $C^6H^{11}.NO^2$, und Nitrooctan: $C^8H^{17}.NO^2$, entstehen auch durch Erhitzen von Hexan, bezw. Octan mit Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,075 auf 130 bis 140° C. Nitroethane entstehen ferner bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf einige Ketone, z. B. Nitropropan: $C^3H^7.NO^2$, aus Dipropylketon.

Salpetrigsäure-Methyläther: $CH^3.O.NO$, ist ein angenehm riechendes Gas, welches sich bei starker Abkühlung zu einer bei — 12° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Nitromethan: $CH^3.NO^2$, siedet bei 101° C.

Salpetrigsäure-Aethyläther: $C^2H^5.O.NO$, bildet eine leicht bewegliche, in Wasser schwer lösliche, äpfelartig riechende Flüssigkeit, welche bei + 16° siedet und bei 15° ein specif. Gewicht von 0,947 besitzt. Nitroäthan: $C^2H^5.NO^2$, siedet bei 113° C. und hat bei 13° C. ein specif. Gewicht von 1,058.

Spiritus aetheris nitrosi.

Syn.: *Spiritus nitrico-aethereus*, *Spiritus nitri dulcis*, versüsster Salpetergeist.

Unter obigen Bezeichnungen findet eine Flüssigkeit arzneiliche Verwendung, welche meist aus einer Lösung von Salpetrigsäure-Aethyläther, Acetaldehyd und kleinen Mengen Essigsäure-Aethyläthers in Alkohol besteht. Das Mengenverhältniss dieser Verbindungen ist ein verschiedenes, je nach der Concentration der zur Darstellung verwendeten Salpetersäure und je nach den Bedingungen, unter denen letztere zur Einwirkung auf den Alkohol gelangt.

Eine solche Flüssigkeit wurde bereits im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus durch Destillation eines Gemisches aus Alkohol und Salpetersäure bereitet und als *Acidum nitricum dulcificatum* oder als *Spiritus nitri dulcis* bezeichnet. Der in diesem Liquidum enthaltene Salpetrigsäure-Aethyläther ist jedoch erst im Jahre 1681 durch Kunkel abgeschieden worden.

Unterwirft man ein Gemisch gleicher Gewichtstheile starker Salpetersäure (vom specif. Gewichte 1,40) und Aethylalkohol der Destillation, so wird als Hauptproduct Salpetersäure-Aethyläther: $C^2H^5.O.NO^2$, gebildet. Da jedoch die Salpetersäure leicht Sauerstoff abgiebt und sich hierdurch in salpetrige Säure verwandelt, andererseits der Aethylalkohol leicht in seine Oxydationsproducte übergeht, so mischen sich dem hierbei gebildeten Salpetersäure-Aethyläther stets kleinere oder grössere Mengen von Salpetrigsäure-Aethyläther: $C^2H^5.O.NO$, Acetaldehyd: $CH^3—COH$, Essigsäure: $CH^3—CO.OH$, und Essigsäure-Aethyläther: $CH^3—CO.OC^2H^5$, bei, während im Destillationsrückstande Oxalsäure, Glyoxylsäure, Glyoxal und Glycolsäure in wechselnden Mengen verbleiben. Aehnliche Producte entstehen, wenn ein Gemisch aus Aethylalkohol und rauchender Salpetersäure der Destillation unterworfen wird. Der nach den älteren Vorschriften durch Destillation eines Gemisches aus 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 24 Thln. Aethylalkohol bereitete *Spiritus nitrico aethereus* enthielt daher als wirksamen Bestandtheil hauptsächlich den unter Umständen sehr explosibelen Salpetersäure-Aethyläther.

Unterwirft man nach den Angaben der *Pharm. germ. Ed. II* ein Gemisch aus 12 Thln. Salpetersäure (vom specif. Gewichte 1,18) und 48 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. nach zwölfstündigem Stehen der Destillation, so geht anfänglich nur reiner Alkohol über; erst gegen Ende der Destillation findet eine lebhafte Einwirkung statt, indem ein Theil des Alkohols durch die Salpetersäure zu Acetaldehyd und Essigsäure oxydirt wird, und die hierdurch erzeugte salpetrige Säure alsdann ihrerseits die Bildung von Salpetrigsäure-Aethyläther veranlasst:

$$C^2H^5.OH + HNO^3 = C^2H^4O + HNO^2 + H^2O$$
Aethylalkohol Salpetersäure Acetaldehyd Salpetrige Säure Wasser

$$C^2H^4O + HNO^3 = C^2H^4O^2 + HNO^2$$
Acetaldehyd Salpetersäure Essigsäure Salpetrige Säure

$$C^2H^5.OH + HNO^2 = C^2H^5.O.NO + H^2O$$
Aethylalkohol Salpetrige Säure Salpetrigsäure-Aethyläther Wasser.

Eine Bildung von Salpetersäure-Aethyläther findet unter diesen Bedingungen nicht statt, wohl aber die kleiner Mengen von Essigsäure-Aethyläther (in Folge der Einwirkung von Essigsäure auf Aethylalkohol), von Ameisensäure-Aethyläther (als Product tiefer greifender Oxydationswirkung), und vielleicht auch von Acetal (durch Vereinigung von Acetaldehyd mit Aethylalkohol, s. S. 291). Auch Spuren von Blausäure kommen zuweilen in dem rohen *Spiritus aetheris nitrosi* vor. Ein beträchtlicher Theil der zur Darstellung des *Spiritus aetheris nitrosi* angewendeten Salpetersäure bleibt als solche in dem Destillationsrückstande unverändert zurück — bei nachstehender Vorschrift 20 Proc. —.

Darstellung. Zur Erzielung eines an Aethylnitrit reicheren Präparates werden nach der *Pharmacop. germ. Ed. III* 12 Thle. Salpetersäure von 25 Proc. mit 20 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. vorsichtig überschichtet und zwei Tage, ohne Umschütteln, bei Seite gestellt. Alsdann werde die Mischung in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Glasretorte (siehe Fig. 35 a. S. 335) im Wasserbade der Destillation unterworfen und das Destillat durch Einleiten in 20 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. (um eine Verflüchtigung des Aethylnitrits zu verhüten) aufgefangen. Die Destillation ist so lange fortzusetzen, als noch im Wasserbade etwas übergeht, jedoch zu unterbrechen, wenn in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat ist hierauf mit gebrannter Magnesia zu neutralisiren und aus dem Wasserbade, bei anfänglich sehr mässiger Wärme, zu rectificiren, bis 32 Thle. übergegangen sind. Zweckmässiger dürfte es sein, nur 24 Thle. abzudestilliren und dieses Destillat in 8 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc., durch Einleiten in denselben, aufzufangen.

Auch durch Zusatz von 2 bis 3 Thln. Stärke oder von ebenso viel Kupferdrehspänen zu dem zu destillirenden Gemische aus 48 Thln. Alkohol und 12 Thln. Salpetersäure hat man versucht, den *Spiritus aetheris nitrosi* an Aethylnitrit anzureichern.

Der nach der obigen Bereitungsweise (*Pharm. germ. Ed. III*) gewonnene Spiritus bildet im frisch bereiteten Zustande eine farblose, neutral reagirende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit von süsslichem, etwas brennendem Geschmacke. Bei der Aufbewahrung nimmt das Präparat, in Folge einer Oxydation des in demselben enthaltenen Aldehyds zu Essigsäure, sowie in Folge einer Zersetzung des salpetrigsauren Aethyläthers in Alkohol und salpetrige Säure, bezüglich in Salpetersäure, eine saure Reaction und zuweilen auch eine gelbliche Farbe an. Das Sauerwerden lässt sich einschränken durch Aufbewahrung des *Spiritus aetheris nitrosi* über einigen Krystallen von neutralem Kaliumtartrat. Unter Bildung von Weinstein und Kaliumacetat, bezüglich Kaliumnitrat wird hierdurch die freie Säure gebunden. Das specifische Gewicht beträgt 0,84 bis 0,85.

Mit Wasser, Alkohol und Aether ist der *Spiritus aetheris nitrosi* mischbar. Wird derselbe auf eine frisch bereitete, concentrirte Auflösung von Eisenchlorür oder von Eisenoxydulsulfat in Salzsäure gegossen, so tritt schon nach kurzer Zeit an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, in Folge einer Zer-

setzung des Salpetrigsäure-Aethyläthers, eine schwarzbraune Zone auf. Jodkaliumstärkepapier wird beim Befeuchten mit *Spiritus aetheris nitrosi* in Folge einer Ausscheidung von Jod alsbald gebläut.

Prüfung. Die Prüfung des *Spiritus aetheris nitrosi* beschränkt sich hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften desselben. Er sei vollkommen flüchtig, farblos oder nur sehr schwach gelblich gefärbt, besitze einen angenehmen Geruch und Geschmack und zeige ein specif. Gewicht von 0,84 bis 0,85. Die Reaction des Präparates sei eine neutrale oder doch nur eine sehr schwach saure, jedenfalls zeige eine Mischung aus 10 g desselben und drei Tropfen Normalkalilauge keine saure Reaction mehr.

Um den Gehalt des *Spiritus aetheris nitrosi* an Aethylnitrit: $C^2H^5.O.NO$, zu bestimmen, mache man 10 g davon in einem Kolben mit Kalilauge alkalisch, erwärme kurze Zeit, füge nach dem Erkalten 1 bis 2 g Jodkalium zu, leite durch die Flüssigkeit, zur vollständigen Entfernung der Luft, 10 bis 15 Minuten lang Kohlensäureanhydrid, säure hierauf die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure an, lasse dieselbe unter weiterem Einleiten von CO^2 10 bis 15 Minuten lang stehen und titrire endlich das ausgeschiedene Jod, nach dem Verdünnen mit Wasser, mittelst $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (vergl. I. anorgan. Theil, S. 548):

$$\underset{(75)}{C^2H^5.NO^2} + KOH = C^2H^5.OH + KNO^2$$

$$KNO^2 + KJ + H^2SO^4 = \underset{(127)}{J} + K^2SO^4 + NO + H^2O$$

Der *Spiritus aetheris nitrosi* findet als belebendes und krampfstillendes Arzneimittel, sowie als Zusatz zu Rum, Franzbranntwein etc. Verwendung. Derselbe werde, geschützt vor Licht, in kleinen, gänzlich angefüllten, sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Salpetrigsäure-Butyläther: $C^4H^9.O.NO$, siedet bei 75° C.; Salpetrigsäure-Isobutyläther: $C^4H^9.O.NO$, bei 67 bis 68° C.

Salpetrigsäure-Isoamyläther: $C^5H^{11}.O.NO$.

Moleculargewicht: 117.

(In 100 Thln., C: 51,28; H: 9,40; N: 11,97; O: 27,35.)

Syn.: *Aether amylico-nitrosus*, *Amylium nitrosum*, Amylnitrit.

Geschichtliches. Der Salpetrigsäure-Amyläther ist von Balard im Jahre 1844 entdeckt worden.

Darstellung. In ein beliebiges, in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte (s. Fig. 37 a. S. 379) befindliches Quantum reinen Gährungsamylalkohols vom Siedepunkte 130 bis 131° C. leite man bei einer Temperatur von 70 bis 90° C. so lange Salpetrigsäureanhydrid (vergl. I. anorgan. Thl., S. 313) ein, als noch der Geruch nach Amylalkohol wahrzunehmen ist. Das Reactionsproduct werde hierauf möglichst rasch mit gebrannter Magnesia oder verdünnter Sodalösung geschüttelt, die neutrale Flüssigkeit mittelst Chlorcalcium entwässert und unter Zusatz von etwas reinem Chlorcalcium und etwas gebrannter Magnesia im Wasserbade rectificirt (vergl. Fig. 21 a. S. 146). Hierbei sammele man die zwischen 90 und 96° übergehenden Antheile, aus denen sich durch nochmalige Rectification leicht ein vollständig reines, bei 94 bis 95° C. siedendes Product isoliren lässt.

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{2C^5H^{11}.OH} + N^2O^3 = H^2O + \underset{\text{Amylnitrit.}}{2C^5H^{11}.O.NO}$$

Eigenschaften. Der Salpetrigsäure-Isoamyläther ist eine leicht bewegliche, blassgelbliche, neutrale Flüssigkeit von fruchtartigem Geruche und brennendem, etwas gewürzhaftem Geschmacke. In Wasser ist derselbe nicht löslich, dagegen mischt er sich mit Alkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther in jedem Mengenverhältnisse. Die Lösung des Amylnitrits in Methylalkohol setzt sich leicht um zu Methylnitrit und Amylalkohol. Aehnlich, nur etwas langsamer, wirkt Aethylalkohol. Das Amylnitrit siedet nach Hilger bei 94 bis 95° C. und besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,902 bis 0,9026 *). Sein Dampf verursacht eingeathmet Beklemmungen und heftigen Kopfschmerz. Angezündet, verbrennt das Amylnitrit mit gelber, leuchtender Flamme. Das mit dem Amylnitrit isomere Nitropentan: $C^5H^{11}.NO^2$, siedet bei 150 bis 160° C.

Bei längerer Aufbewahrung am Lichte und bei Zutritt der Luft erleidet der Salpetrigsäure-Amyläther leicht eine Zersetzung. In Folge der dabei stattfindenden Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure nimmt er saure Reaction an und werden Valeriansäure, Valeriansäure-Amyläther und Amylalkohol gebildet. Gegen concentrirte, salzsäurehaltige Eisenoxydulsalzlösung verhält sich das Amylnitrit, wie der *Spiritus aetheris nitrosi* (s. oben).

Wegen der leichten Zersetzbarkeit werde das Amylnitrit in kleinen, mit Glasstopfen sorgfältig verschlossenen Flaschen vor Licht geschützt, über einigen Krystallen von neutralem Kaliumtartrat (vergl. S. 568), an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Das Amylnitrit findet als Anaestheticum arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergiebt sich durch die neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaction, die vollkommene Flüchtigkeit, den Siedepunkt: 94 bis 95° (nach der *Pharmac. germ. Ed. III.* 97 bis 99° C.) und das specif. Gewicht: 0,902 bis 0,9026 bei 15° C. (nach der *Pharmac. germ. Ed. III* 0,87 bis 0,88).

5 ccm Amylnitrit mit 1 ccm Wasser und 0,1 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. tüchtig geschüttelt, sollen die alkalische Reaction des letzteren nicht aufheben: ungehöriger Säuregehalt —. 1 ccm Amylnitrit mit einer klaren Mischung aus 1,5 ccm Silbernitratlösung (1 : 20), 1,5 ccm absolutem Alkohol und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit gelinde erwärmt, rufe keine Bräunung oder Schwärzung der Mischung hervor: Valeriansäurealdehyd —. Auf 0° abgekühlt, erleide das Amylnitrit keine Trübung: Wassergehalt —.

ε. Aether der Salpetersäure.

Die Aether der Salpetersäure: $C^nH^{2n+1} . O . NO^2$, werden gebildet bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf die einatomigen Alkohole. Um jedoch die Bildung von Alkoholoxydationsproducten und von Aethern der salpetrigen Säure zu vermeiden (vergl. S. 566), ist es erforderlich, dass entweder die Einwirkung der Salpetersäure bei einer unter 0° liegenden Tempe-

---

*) Nach anderen Autoren siedet das Amylnitrit bei 97 bis 99° C., und besitzt dasselbe bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,880.

ratur stattfindet, oder dass etwa gebildete salpetrige Säure durch einen Zusatz von Harnstoff: $CO(NH^2)^2$, zerstört wird:

$$CO(NH^2)^2 + 2HNO^2 = CO^2 + 4N + 3H^2O.$$

Beim raschen Erhitzen auf höhere Temperatur, sowie durch Schlag, zersetzen sich die Salpetersäureäther meist unter heftiger Explosion.

Der Salpetersäure-Methyläther: $CH^3 . O . NO^2$, ist eine farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, welche bei 66° C. siedet und bei 20° C. ein specif. Gewicht von 1,186 besitzt. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 150° C. findet heftige Explosion statt.

Der Salpetersäure-Aethyläther: $C^2H^5 . O . NO^2$, bereitet durch Destillation von etwa 100 g eines Gemisches von 1 Vol. Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4, 2 Vol. Aethylalkohol und 1 bis 2 g Harnstoff, bildet eine farblose, angenehm riechende, in Wasser fast unlösliche, mit weisser Flamme brennende Flüssigkeit, welche bei 86° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 1,112 besitzt. Bei Darstellung grösserer Mengen dieses Aethers, ebenso beim plötzlichen starken Erhitzen desselben findet häufig heftige Explosion statt. Bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) liefert er Hydroxylamin.

Der Salpetersäure-Isoamyläther: $C^5H^{11} . O . NO^2$, siedet bei 148° C. Derselbe besitzt einen wanzenähnlichen Geruch.

Die von den zweiatomigen Alkoholen sich ableitenden Salpetersäureäther: $C^nH^{2n}(O . NO^2)^2$, entstehen als explosive Flüssigkeiten bei der Einwirkung der Alkylenjodide auf Silbernitrat.

Salpetersäure-Glycerinäther: $C^3H^5(O . NO^2)^3$.

Moleculargewicht: 227.

(In 100 Thln., C: 15,86; H: 2,20; N: 18,50; O: 63,44.)

Syn.: *Nitroglycerinum*, *Glonoïnum*, Nitroglycerin, Glonoïn, Glycerylnitrat, Trinitrin, Sprengöl, *Nitroleum*.

Geschichtliches. Das Nitroglycerin wurde im Jahre 1847 von Sombrero in Paris entdeckt, jedoch erst von dem Schweden Alfred Nobel im Jahre 1862 fabrikmässig dargestellt und als Sprengmittel in die Technik eingeführt.

Darstellung. Die Bereitung des Nitroglycerins gelangt in grossem Maassstabe in besonderen Fabriken zur Ausführung. Zur Darstellung im Kleinen trägt man in ein erkaltetes Gemisch aus 2 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure und 1 Thle. rauchender Salpetersäure, unter sorgfältiger Abkühlung und unter stetem Umrühren, so viel möglichst entwässerten Glycerins in kleinen Quantitäten ein, als sich darin löst — auf 8 Thle. des Säuregemisches etwa 1 Thl. Glycerin —. Ist das Ganze innig gemischt, so lässt man es noch kurze Zeit ruhig stehen, um es alsdann unter Umrühren in die fünf- bis sechsfache Menge kalten Wassers einzugiessen. Das gebildete Nitroglycerin sammelt sich alsbald als ein schweres Oel am Boden des betreffenden Gefässes und kann hierauf durch Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit, sowie durch wiederholtes Umrühren mit kaltem Wasser, schliesslich unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat, leicht von Säure und durch Klärenlassen auch von Wasser nahezu befreit werden.

Für die technische Darstellung des Nitroglycerins wendet man gewöhnlich eine aus 5 Thln. höchst concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. concentrir-

tester Salpetersäure bestehende „Nitrirsäure“ an; auch ein Gemisch aus 1 Thle. Natriumnitrat und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure ist als Nitrirungsmittel des Glycerins empfohlen worden.

Die Nitrirung gelangt in einem bleiernen Kessel, der mit einem, aus Glasscheiben bestehenden Aufsatz versehen ist, derartig zur Ausführung, dass man das Glycerin zu der auf wenigstens 20° C. abgekühlten und während der Nitrirung durch bleierne, in dem Kessel liegende Kühlschlangen auch auf dieser Temperatur erhaltenen Nitrirsäure aus einer grossen Anzahl feiner Spitzen unter Druck fliessen lässt. Das Umrühren der Mischung geschieht durch Druckluft, welche aus einer mit kleinen Oeffnungen versehenen Bleischlange austritt. Ist die Nitrirung beendet, so wird das Gemisch aus Nitroglycerin und Säure zur Klärung in einen cylindrischen, mit Glasansatz und Abflusshahn versehenen Bleibehälter gebracht, nach einiger Zeit die am Boden desselben abgeschiedene Schwefelsäure abgelassen und das restirende Nitroglycerin in Wasser gegossen. Die weitere Reinigung geschieht in der oben angegebenen Weise. Die bei der Nitroglycerinfabrikation abfallende salpetersäurehaltige Schwefelsäure dient, nach vollständiger Abscheidung der letzten Nitroglycerinreste durch Absetzenlassen, zur Gewinnung von Salpetersäure aus Chilisalpeter oder zur Darstellung von Nitrocellulose.

Bisweilen lässt man auch bei der technischen Nitroglycerindarstellung das Glycerin in einem dünnen Strahle gleichzeitig mit der aus 1 Thle. Salpetersäure und 4 Thln. Schwefelsäure hergestellten Nitrirungsflüssigkeit in einen oscillirenden, mit Blei ausgeschlagenen Kasten eintreten, aus welchem dann das gebildete Nitroglycerin in ein mit Wasser gefülltes Gefäss abfliesst.

Eigenschaften. Das Nitroglycerin bildet eine farblose oder schwach gelbliche, ölige Flüssigkeit von süsslichem, gewürzhaftem Geschmacke und sehr giftiger Wirkung. Dasselbe besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 1,60. Bei + 8° erstarrt es zu einer krystallinischen, nadelförmigen, bei + 11° C. schmelzenden Masse. In Wasser und in Glycerin ist es fast unlöslich; in kaltem Alkohol löst es sich etwa 1 : 10, ebenso mischt es sich mit Methylalkohol (etwa 1 : 15), Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol etc. Von Schwefelkohlenstoff wird es in geringerer Menge gelöst.

Bei schnellem Erhitzen, durch Schlag, durch starke Erschütterungen, auch bisweilen bei der Aufbewahrung, und zwar scheinbar ohne äussere Veranlassung, namentlich in schlecht ausgewaschenem Zustande, explodirt das Nitroglycerin mit furchtbarer Heftigkeit, indem es in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. zerfällt. 1 g Nitroglycerin liefert hierbei 6500 ccm gasförmiger Producte. Wird es dagegen in kleiner Menge in dünner Schicht ausgebreitet und an einer Stelle entzündet, so brennt es meist ohne Verpuffung mit leuchtender Flamme ab. Das krystallisirte Nitroglycerin explodirt unter Umständen durch Schlag oder Reibung leichter als das flüssige, lässt sich aber sonst durch die in der Sprengtechnik angewendeten Hülfsmittel nur schwierig zur Explosion bringen.

Alkoholische Kalilauge zerlegt das Nitroglycerin mit Leichtigkeit in Glycerin und Kaliumnitrat, ein Beweis, dass das Nitroglycerin kein eigentlicher Nitrokörper, sondern nur ein Aether der Salpetersäure ist (vergl. S. 568). Aehnlich wirken Schwefelkalium, Schwefelcalcium und Schwefelammonium.

Anwendung. Das Nitroglycerin findet unter dem Namen Sprengöl oder Nobel's Sprengöl als Sprengmittel vielfache Verwendung. Um den Eintritt zufälliger Explosionen bei seiner Anwendung zum Sprengen zu verhindern und es leichter transportfähig zu machen, wird es mit Kieselguhr vermischt (gewöhnlich 75 Thle. Nitroglycerin und 25 Thle. Kieselguhr) und

alsdann unter dem Namen **Dynamit** zur Anwendung gebracht. Auch durch Auflösen in Methylalkohol wird die Gefahr zufälliger Explosionen des Nitroglycerins beseitigt.

Als **Dualin** wird ein Gemisch bezeichnet aus Nitroglycerin und Sägespänen, oder Holzmasse der Papierfabrikation, welche zuvor mit einem Gemische aus Salpeter- und Schwefelsäure behandelt wurde; als **Lithofracteur** ein Gemisch aus 12 bis 14 Proc. Baryumnitrat, 20 Proc. Infusorienerde, 55 Proc. Nitroglycerin und kleinen Mengen anderer Substanzen; als **Sprenggelatine** oder **Sprenggummi** eine Lösung von 7 Thln. Schiessbaumwolle in 93 Thln. Nitroglycerin; als **Carbodynamit** ein Gemisch aus 90 Thln. Nitroglycerin und 10 Thln. Korkkohle, als **Petrargit** ein Gemisch gleicher Theile nitrirter Melasse und salpetergetränkten Holzmehls, mit einem Zusatze von 12 Proc. Nitroglycerin.

Auch die als **Fulminantin**, **Coloniapulver**, **Rhexit**, **Megonit**, **Carbonit**, **Stonit**, **Vigorit**, *Hercules*-, *Vulcan*-, *Safety-nitro*-, *Judson*-, *Atlas-powder*, **Sebastin**, **Serranin** etc. bezeichneten Sprengmittel enthalten, neben anderen Stoffen (Natronsalpeter, Kalisalpeter), als wesentlichen Bestandtheil Nitroglycerin.

Eine sehr verdünnte alkoholische Lösung des Nitroglycerins findet unter dem Namen **Glonoïn** als homöopathisches Arzneimittel Anwendung.

Nachweis des Nitroglycerins in toxicologischen Fällen. Das möglichst zerkleinerte Untersuchungsobject werde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die geklärten ätherischen Extracte der freiwilligen Verdunstung überlassen. Sollte dem als ölige Flüssigkeit zurückbleibenden Nitroglycerin Fett beigemengt sein, so löse man den Verdunstungsrückstand in wenig Alkohol, filtrire die Lösung und lasse letztere abermals freiwillig verdunsten. Vermischt man den so erhaltenen Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser, so scheidet sich das Nitroglycerin als ein öliges Liquidum ab.

Zur Erkennung des Nitroglycerins mische man eine Spur desselben mit einem Tropfen Anilin und füge ebenso viel concentrirte Schwefelsäure zu. Bei Gegenwart von Nitroglycerin tritt eine purpurrothe, auf Zusatz von Wasser grüne Färbung ein. Ist die Menge desselben etwas beträchtlicher, so macht sich unter diesen Bedingungen eine schwarzrothe Färbung und eine schwache Verpuffung bemerkbar. Brucinlösung veranlasst unter den gleichen Bedingungen eine intensive Rothfärbung. Da indessen salpetersaure und salpetrigsaure Salze, sowie andere Nitrokörper die gleichen Reactionen liefern, so suche man das Nitroglycerin noch durch seine explosiven Eigenschaften zu kennzeichnen. Man sauge zu diesem Zwecke eine Spur davon in ein sehr feines Capillarrohr und erhitze den Inhalt über der Flamme; hierdurch wird alsdann eine mehr oder minder starke Detonation herbeigeführt. Auch der physiologische Versuch am Frosch: Tetanus bewirkend, dürfte für die Kennzeichnung des Nitroglycerins zu empfehlen sein.

Ueber die Salpetersäureäther des Mannits und Dulcits s. S. 264 u. 265.

ζ. Aether der Phosphorsäuren. Die dreibasische Phosphorsäure: $PO(OH)^3$, bildet, entsprechend ihren Salzen, drei Reihen von Aethern, z. B.:

$PO\begin{cases}(OH)^2\\ O\,.\,C^2H^5\end{cases}$	$PO\begin{cases}OH\\ (O\,.\,C^2H^5)^2\end{cases}$	$PO(O\,.\,C^2H^5)^3$
Monoäthylphosphorsäure	Diäthylphosphorsäure	Triäthylphosphat.

Die **Monoäthylphosphorsäure**, welche beim kurzen Erwärmen gleicher Theile Aethylalkohol von 95 Proc. und syrupförmiger Phosphorsäure auf 60 bis 80° C.

entsteht und die Diäthylphosphorsäure, welche bei der Einwirkung von P^2O^5 auf absoluten Alkohol gebildet wird, sind syrupförmige, nicht destillirbare, stark sauer reagirende Flüssigkeiten, welche den Charakter von ein-, bezüglich zweibasischen Säuren besitzen.

Das Triäthylphosphat oder der Phosphorsäure-Aethyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 215° C. siedet. Derselbe entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid: $POCl^3$, auf Natriumäthylat: $C^2H^5 . ONa$, oder von Jodäthyl: C^2H^5J, auf Silberphosphat: $PO(OAg)^3$.

Die Aether der phosphorigen Säure leiten sich von der dreibasischen, symmetrischen Form dieser Säure: $P(OH)^3$, durch Ersatz von ein, zwei oder drei Atomen Wasserstoff durch Alkyl ab. Die bei 191° C. siedende Triäthylverbindung: $P(O . C^2H^5)^3$, entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid: PCl^3, auf Natriumäthylat: $C^2H^5 . ONa$.

Glycerinphosphorsäure: $CH^2 . OH—CH . OH—CH^2 . O . PO(OH)^2$, tritt als Spaltungsproduct der Lecithine (s. dort) auf; in kleiner Menge findet sie sich im normalen Harne. Die Salze derselben sind zum arzneilichen Gebrauche empfohlen worden.

Darstellung. Zu 1 Thl. erwärmten, möglichst concentrirten Glycerins wird in kleinen Portionen 1 Thl. wasserfreier Metaphosphorsäure: HPO^3, gesetzt, und, nach eingetretener Lösung, die Flüssigkeit noch sechs Stunden lang auf 100 bis 110° C. erhitzt. Hierauf wird die noch warme, zähflüssige Masse in kaltes Wasser gegossen und diese Lösung mit Kalkmilch, bezw. mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Aus der filtrirten Flüssigkeit ist alsdann der Ueberschuss an Calcium-, bezw. Baryumhydroxyd durch Einleiten von CO^2 zu entfernen und hierauf die abermals filtrirte Lösung im Wasserbade zu verdampfen. Der Verdampfungsrückstand wird alsdann mit Alkohol, zur Entfernung des beigemengten Glycerins, verrieben, mit Alkohol ausgewaschen und nochmals in lauwarmem Wasser gelöst. Die von ausgeschiedenen Carbonaten und Phosphaten abfiltrirte Flüssigkeit ist schliesslich im Wasserbade zur Trockne zu verdunsten oder, nach genügender Concentration, durch Zusatz von Alkohol zu fällen.

Die sonstigen Salze der Glycerinphosphorsäure werden aus den auf diese Weise resultirenden Calcium-, bezw. Baryumverbindungen durch Umsetzung mit den betreffenden Carbonaten oder Sulfaten gewonnen.

Die Glycerinphosphorsäure ist eine zweibasische, ziemlich unbeständige Säure, die schon beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung in Glycerin und Phosphorsäure zerfällt. Die gleiche Zersetzung erleiden auch die glycerinphosphorsauren Salze, wenn sie mit Mineralsäuren gekocht werden. Alkalien greifen sie, auch beim Kochen, nur wenig an. Die neutralen Glycerinphosphate sind in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Ihre Lösung reagirt meist alkalisch. In der Wärme (100 bis 130° C.) sind die trockenen Glycerinphosphate ziemlich beständig; beim Glühen gehen sie in Pyrophosphate über.

Die wässerige Lösung der Glycerinphosphate wird durch Bleiacetat gefällt, nicht dagegen durch Magnesiamixtur und kalte Ammoniummolybdatlösung. Bei langem Stehen oder beim Erwärmen erzeugt Ammoniummolybdatlösung, in Folge der Abspaltung von Phosphorsäure, einen gelben Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat.

Calciumglycerinphosphat: $C^3H^7O^3 . PO^4Ca + H^2O$, bildet ein weisses, in Wasser von 20° C. 1:30 mit alkalischer Reaction lösliches Pulver. Die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erhitzen zum Kochen weisse Krystall-

blättchen aus. Das bei 100° getrocknete Salz verliert sein Krystallwasser erst bei 130° C.

Eisenglycerinphosphat: $C^3H^7O^3 . PO^3Fe + 2H^2O$, ist ein graugrünliches Pulver, welches sich bei 20° C. in 10 Thln. Wasser mit schwach saurer Reaction auflöst.

Lithiumglycerinphosphat: $C^3H^7O^3 . PO^3Li^2$, bildet ein weisses, krystallinisches, bei 20° C. in 3 Thln. Wasser mit alkalischer Reaction lösliches Pulver. Natriumglycerinphosphat: $C^3H^7O^3 . PO^3Na^2 + H^2O$, resultirt als eine weisse, hygroskopische, sehr leicht lösliche Masse.

Prüfung. Die Reinheit der glycerinphosphorsauren Salze ergiebt sich durch die klare Löslichkeit derselben in Wasser und die Indifferenz dieser Lösungen gegen Magnesiamixtur und Ammoniummolybdatlösung (siehe oben). Beim Schütteln mit absolutem Alkohol sollen diese Salze nichts abgeben (Glycerin). Zur weiteren Kennzeichnung bestimme man den aus dem entsprechenden Pyrophosphat bestehenden Glührückstand in den zuvor bei 130° C. getrockneten Salzen.

η. Die Aether der Arsensäure und der arsenigen Säure entsprechen im Allgemeinen denen der Phosphorsäuren. Der Arsensäure-Aethyläther: $AsO(O . C^2H^5)^3$, siedet bei 235 bis 238° C.; der Arsensäure-Methyläther: $AsO(O . CH^3)^3$, bei 213 bis 215° C.; der Arsenigsäure-Aethyläther: $As(O . C^2H^5)^3$, bei 165 bis 166° C., der Arsenigsäure-Methyläther: $As(O . CH^3)^3$, bei 128 bis 129° C.

ϑ. Aether der Borsäure. Die der dreibasischen Borsäure: $B(OH)^3$, entsprechenden Borsäureäther: $B(O . C^nH^{2n+1})^3$, entstehen als farblose, destillirbare, neutrale Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Bortrichlorid auf die betreffenden Alkohole oder beim Erhitzen der letzteren mit Borsäureanhydrid. In letzterem Falle entstehen jedoch auch stets Aether der einbasischen Metaborsäure: $BO(OH)$.

Der Borsäure-Methyläther: $B(O . CH^3)^3$, siedet bei 65° C.; der Borsäure-Aethyläther: $B(O . C^2H^5)^3$, bei 120° C.; der Borsäure-Isoamyläther: $B(O . C^5H^{11})^3$, bei 225° C.

ι. Aether der Kohlensäure.

Während die Kohlensäure in ihren Salzen stets als eine zweibasische Säure auftritt, bildet sie mit den einatomigen Alkoholen noch Aether, in welchen sie, entsprechend der Kieselsäure: $Si(OH)^4$, die Rolle einer vierbasischen Säure: $C(OH)^4$, spielt. Letztere Verbindungen, die Aether der sogenannten Orthokohlensäure, entstehen bei der Einwirkung von Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$, auf Natriumalkylate, z. B.:

$$CCl^3(NO^2) + 4C^2H^5 . ONa = C(O . C^2H^5)^4 + 3NaCl + NaNO^2.$$

Der nach vorstehender Gleichung gebildete Orthokohlensäure-Aethyläther: $C(O . C^2H^5)^4$, siedet bei 158 bis 159° C.

Die den neutralen Salzen der zweibasischen Kohlensäure entsprechenden Aether: $CO(O . C^nH^{2n+1})^2$, entstehen durch Umsetzung von Silbercarbonat mit den Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale, durch Einwirkung der Chlorkohlensäureäther (s. unten) auf Natriumalkoholate, oder durch Erhitzen der Chlorkohlensäureäther mit den Alkoholen selbst.

Der Kohlensäure-Methyläther: $CO(O . CH^3)^2$, siedet bei 91° C.; der Kohlensäure-Aethyläther: $CO(O . C^2H^5)^2$, bei 126° C.; der Kohlensäure-Isoamyläther: $CO(O . C^5H^{11})^2$, bei 225° C.

Die den sauren kohlensauren Salzen entsprechenden sauren Kohlensäureäther oder Alkylkohlensäuren: $CO\begin{cases}OH \\ O\,.\,C^nH^{2n+1}\end{cases}$, sind im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber in Gestalt ihrer Metallsalze. Letztere entstehen meist als schuppige, seidenglänzende Krystalle beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die alkoholischen Lösungen der Natriumalkoholate, z. B.:

$$CO^2 + C^2H^5\,.\,ONa = CO\begin{cases}ONa \\ O\,.\,C^2H^5\end{cases}$$

Die Aether der im freien Zustande nicht bekannten Chlorameisensäure oder Chlorkohlensäure:

H–CO.OH	Cl–CO.OH	$CO\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow OH\end{matrix}$	$CO\begin{matrix}\nearrow Cl \\ \searrow OH\end{matrix}$
Ameisensäure	Chlorameisensäure	Kohlensäure	Chlorkohlensäure,

entstehen als in Wasser nicht lösliche, stechend riechende, destillirbare Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, auf einatomige Alkohole, z. B.:

$$COCl^2 + C^2H^5.OH = Cl—CO—OC^2H^5 + HCl.$$

Der Chlorkohlensäure-Methyläther: $Cl—CO—OCH^3$, siedet bei 71,4° C., der Chlorkohlensäure-Aethyläther: $Cl—CO—OC^2H^5$, bei 94° C., der Chlorkohlensäure-Amyläther: $Cl—CO—OC^5H^{11}$, bei 154° C.

Die Aether der Thiokohlensäure oder der Sulfocarbonsäure, $CS(S\,.\,R^I)^2$ (R^I = einwerthiges Alkoholradical), sind gelbliche, destillirbare, unangenehm riechende, ölige Flüssigkeiten. Dieselben entstehen bei der Einwirkung der Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale auf die Salze der Thiokohlensäure, z. B.:

$$2\,C^2H^5J + K^2CS^3 = CS(S\,.\,C^2H^5)^2 + 2\,KJ.$$

In der Mitte zwischen den ätherartigen Verbindungen der Kohlensäure und denen der Thiokohlensäure stehen bezüglich ihrer Zusammensetzung die Aether der im freien Zustande nicht bekannten Oxythiokohlensäure: HO—CS—SH. Von letzteren Verbindungen ist das nachstehend beschriebene Kaliumsalz der Aethyloxythiokohlensäure oder das xanthogensaure Kalium: $CS<^{O\,.\,C^2H^5}_{SK}$, von praktischem Interesse.

Xanthogensaures Kalium: $S=C<^{O\,.\,C^2H^5}_{SK}$.

Kalium xanthogenicum, Kaliumxanthogenat, äthyloxythiokohlensaures Kalium.

Darstellung. Eine Lösung von 10 Thln. geschmolzenen Aetzkalis in 30 Thln. absoluten Alkohols werde mit 15 Thln. Schwefelkohlenstoff gemischt und alsdann einige Zeit an einen kühlen Ort bei Seite gestellt. Die gebildeten Krystalle:

CS^2	+	KOH	+	$C^2H^5.OH$	=	$S=C<^{O\,.\,C^2H^5}_{SK}$	+	H^2O
Schwefelkohlenstoff		Kaliumhydroxyd		Aethylalkohol		Xanthogensaures Kalium		Wasser
(76)		(56)		(46)		(160)		

sammele man auf einem Filter, wasche sie nach dem vollständigen Abtropfen mit etwas Aether, presse sie zwischen Fliesspapier und trockene sie bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von Aether oder durch freiwilliges Verdunsten im Vacuum eine weitere Krystallabscheidung herbeigeführt werden.

Eigenschaften. Das xanthogensaure Kalium bildet farblose oder schwach gelbliche, seidenglänzende, nadelförmige Krystalle, welche sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Dasselbe hat einen schwachen, eigenartigen Geruch und einen starken, schwefelartigen Geschmack. Bei der Aufbewahrung an der Luft, noch mehr in Berührung mit Luft und Wasser, erleidet es unter Gelbfärbung eine theilweise Zersetzung. Letztere findet vollständig statt, wenn man das Salz mit wenig Wasser auf 80 bis 90° C. erwärmt, indem es hierbei in Aethylalkohol: $C^2H^5 . OH$, sulfocarbonsaures Kalium: K^2CS^3, Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Die wässerige Lösung des xanthogensauren Kaliums liefert mit den Salzen der Schwermetalle unlösliche, aus den Metallsalzen der Xanthogensäure bestehende Niederschläge. Kupferoxydsalze veranlassen zunächst die Bildung eines braunschwarzen Niederschlages von xanthogensaurem Kupferoxyd, der sich jedoch sogleich in schön gelbe Flocken des Kupferoxydulsalzes: $(C^3H^5S^2O)^2Cu^2$, verwandelt. In einer ammoniakalischen Lösung von Nickeloxydulsulfat ruft das xanthogensaure Kalium einen rothbraunen Niederschlag hervor.

Vorstehende Reactionen dienen nicht allein zur scharfen Erkennung des xanthogensauren Kaliums, sondern können auch zum Nachweise kleiner Mengen Schwefelkohlenstoffs Verwendung finden. Zu letzterem Zwecke mische man die auf Schwefelkohlenstoff zu prüfende Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Volumen einer concentrirten Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, schüttle diese Mischung einige Zeit, setze alsdann ein gleiches Volumen Aether zu und lasse das Gemisch einige Zeit an einem kühlen Orte stehen. Die bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle von xanthogensaurem Kalium sind alsdann, wie oben erörtert, als solche zu charakterisiren.

Die Prüfung auf Schwefelkohlenstoff kann auch in der Weise zur Ausführung gelangen, dass man obige Lösung in alkoholischer Kalilauge mit Essigsäure schwach ansäuert und ihr alsdann direct einige Tropfen Kupfersulfatlösung zufügt. (Vergl. auch I. anorgan. Thl., S. 449, sowie Senföl.)

Starke Mineralsäuren scheiden aus dem xanthogensauren Kalium die freie Xanthogensäure: $S{=}C{<}^{O\,.\,C^2H^5}_{SH}$, als ein farbloses, sauer reagirendes Oel ab, welches schon bei 24° C. in Aethylalkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt.

Anwendung. Das reine xanthogensaure Kalium ist als Conservirungsmittel von vegetabilischen und animalischen Stoffen empfohlen worden. Das rohe Salz fand zeitweilig zur Vertilgung der Reblaus (*Phylloxera vastatrix*) Verwendung. Zu dem gleichen Zwecke diente vorübergehend auch das amylxanthogensaure Kalium: $S{=}C{<}^{O\,.\,C^5H^{11}}_{SK}$, welches durch Vermischen von 90 Thln. Amylalkohol, 180 Thln. Kalilauge von 1,33 specif. Gewicht und 80 Thln. Schwefelkohlenstoff bereitet wird.

x. Aether der Kieselsäure. Die Kieselsäureäther: $Si(OR^I)^4$ (R^I = einwerthiges Alkoholradical), entstehen beim Zusammentreffen von Siliciumtetrachlorid: $SiCl^4$, mit den betreffenden Alkoholen, z. B.:

$$SiCl^4 + 4\,C^2H^5 . OH = Si(O . C^2H^5)^4 + 4\,HCl.$$

Dieselben bilden farblose, destillirbare, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, welche sich mit letzterem allmälig in einen Alkohol und in durchsichtige, zu einer harten, glasartigen Masse erstarrende, hydratische Kieselsäure zersetzen.

Neben den Aethern der vierbasischen Orthokieselsäure: $Si(OH)^4$, bilden sich bei obiger Bereitungsweise auch noch solche der zweibasischen Metakieselsäure: $SiO(OH)^2$.

Der **Ortho-Kieselsäure-Methyläther**: $Si(O.CH^3)^4$, siedet bei 121° C; der **Ortho-Kieselsäure-Aethyläther**: $Si(O.C^2H^5)^4$, bei 165° C.; der **Ortho-kieselsäure-Isoamyläther**: $Si(O.C^5H^{11})^4$, bei 320° C.; der **Meta-Kieselsäure-Aethyläther**: $SiO(O.C^2H^5)^2$, bei 350° C.

2. Aether organischer Säuren.

Die ätherartigen Verbindungen der organischen Säuren haben mit denen der anorganischen Säuren, sowohl bezüglich der Bildungsweise, als auch der Eigenschaften, grosse Aehnlichkeit.

Vermischt man eine organische Säure mit einem Alkohol, so findet bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam und in sehr geringem Maasse eine Einwirkung statt, dagegen tritt bei höherer Temperatur eine solche leichter ein, indem unter Abspaltung von Wasser sich die Bildung eines zusammengesetzten Aethers oder Esters vollzieht, z. B.:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH^3{-}CO.OH} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} = \underset{\text{Essigsäure-Aethyläther}}{CH^3{-}CO.OC^2H^5} + \underset{\text{Wasser.}}{H^2O}$$

Selbst auch unter letzteren Bedingungen ist jedoch die Aetherbildung, ebensowenig wie zwischen den anorganischen Säuren und den Alkoholen (s. S. 560), eine vollständige, denn es bleiben dabei stets beträchtliche Mengen der beiden Componenten unverändert: bei Anwendung äquivalenter Mengen von Alkohol und Säure etwa ein Drittel —. Das bei dieser Umsetzung entstehende Product ist stets nur ein neutraler, zusammengesetzter Aether, wogegen die im freien Zustande kaum bekannten sauren Aether der organischen Säuren oder die organischen Aethersäuren hierbei nicht gebildet werden.

In reichlicherer Menge werden die zusammengesetzten Aether organischer Säuren gebildet:

1. Bei der Destillation eines Gemisches aus einem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure mit der betreffenden freien Säure oder einem ihrer Salze. Durch Wechselwirkung von Alkohol und Schwefelsäure entsteht hierbei zunächst eine Alkylschwefelsäure, die sich ihrerseits dann mit der vorhandenen organischen Säure oder deren Salze zu einem zusammengesetzten Aether umsetzt, z. B.:

a) $$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} + H^2SO^4 = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + H^2O$$

b) $$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3{-}CO.OH} = \underset{\text{Essigsäure-Aethyläther.}}{CH^3{-}CO.OC^2H^5} + H^2SO^4$$

2. Durch Erhitzen der Jodverbindung eines Alkoholradicales mit dem Silbersalze einer organischen Säure, z. B.:

$$\underset{\text{Essigs. Silber}}{CH^3{-}CO.OAg} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH^3J} = \underset{\text{Essigsäure-Methyläther.}}{CH^3{-}CO.OCH^3} + AgJ$$

3. Durch Einwirkung der Säurechloride auf Alkohole, z. B.:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH^3{-}CO.Cl} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C^2H^5.OH} = \underset{\text{Essigsäure-Aethyläther.}}{CH^3{-}CO.OC^2H^5} + HCl$$

4. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in ein am Rückflusskühler erwärmtes Gemisch von Alkohol und Säure bis zur Sättigung. Dieses Ver-

fahren beruht vielleicht darauf, dass zunächst die Chlorverbindung des Alkoholradicales, welches in dem angewendeten Alkohol enthalten ist, gebildet wird, und diese ihrerseits dann im Entstehungsmomente auf die Säure einwirkt, z. B.:

$$C^2H^5.OH + HCl = C^2H^5Cl + H^2O$$

Aethylalkohol — Chloräthyl

$$C^2H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2C^2H^5Cl = C^2H^4\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + 2HCl$$

Bernsteinsäure — Chloräthyl — Bernsteinsäure-Aethyläther.

Vielleicht entsteht bei dieser Reaction auch zunächst ein Säurechlorid, welches dann auf den vorhandenen Alkohol, unter Bildung eines zusammengesetzten Aethers, einwirkt (s. S. 554). Der nach dieser Methode gebildete Aether wird schliesslich durch Zusatz von Wasser abgeschieden.

Die zusammengesetzten Aether der organischen Säuren bilden, mit Ausnahme der kohlenstoffreicheren, farblose, neutrale, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von angenehmem Geruche. Sowohl die kohlenstoffärmeren, flüssigen, als auch die kohlenstoffreicheren, festen, krystallinischen Aether organischer Säuren kommen in der Natur fertig gebildet vor, z. B. in verschiedenen ätherischen Oelen, in den Wachsarten, in den Fetten etc.

In Wasser lösen sie sich nur wenig oder gar nicht auf, dagegen sind sie in Alkohol, Aether, Chloroform und ätherischen Oelen leicht löslich. Werden die zusammengesetzten Aether mit Wasser erhitzt, so spalten sie sich in Alkohol und Säure. Schneller und vollständiger findet diese Zerlegung — Verseifung — statt, beim Erwärmen derselben mit ätzenden Alkalien, besonders in alkoholischer Lösung, z. B.:

$$CH^3{-}CO.OCH^3 + KOH = CH^3{-}CO.OK + CH^3.OH$$

Essigsäure-Methyläther — Kaliumacetat — Methylalkohol.

Bei der Einwirkung von Ammoniak, namentlich in der Wärme, gehen die zusammengesetzten Aether in Säureamide (vergl. S. 555) über, z. B.:

$$CH^3{-}CO.OC^2H^5 + NH^3 = CH^3{-}CO.NH^2 + C^2H^5.OH$$

Essigsäure-Aethyläther — Ammoniak — Acetamid — Aethylalkohol

α) Aether einbasischer Säuren und einatomiger Alkohole.

Ameisensäure-Methyläther: $H{-}CO.OCH^3$, durch Digestion äquivalenter Mengen Methylalkohol und Ameisensäure vom specif. Gewicht 1,22 und darauf folgende Destillation bereitet, bildet eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 32,4° C. siedet und bei 15° ein specif. Gewicht von 0,9795 besitzt.

Die Darstellung des Ameisensäure-Methyläthers kann auch in folgender Weise ausgeführt werden: Zu 10 Thln. Calciumformiat lasse man in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben langsam, unter häufigem Umschütteln, 13 Thle. Methylalkohol, die zuvor mit Salzsäuregas gesättigt sind, zufliessen. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung erwärme man noch kurze Zeit im Wasserbade, unter sorgfältiger Kühlung, und destillire dann den gebildeten Ameisensäure-Methyläther ab. Zur Reinigung des Destillates verfahre man wie bei der Darstellung des Essigsäureäthyläthers.

Ameisensäure-Aethyläther: $H-CO.OC^2H^5$.

Syn.: *Aether formicicus*, *Aether formicus*, Ameisenäther.

Darstellung. Zur Darstellung des reinen Ameisensäure-Aethyläthers übergiesse man in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte (s. Fig. 35 a. S. 535) 70 Thle. trockenen Natriumformiats mit einem erkalteten Gemische aus 60 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 100 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Nachdem die Masse 12 Stunden gestanden hat, destillire man dieselbe im Wasserbade bei mässiger Temperatur und reinige das Destillat, wie unter Essigäther angegeben ist.

Auch durch Erhitzen von Glycerin (2 Thle.), entwässerter Oxalsäure (2 Thle.) und Aethylalkohol (1 Thl.) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben (vergl. Fig. 22 a. S. 148) lässt sich der Ameisensäure-Aethyläther leicht bereiten und nach dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung durch Destillation gewinnen. Die zur Aetherbildung erforderliche Ameisensäure wird hierbei durch Wechselwirkung zwischen Glycerin und Oxalsäure (vergl. S. 321) gebildet.

Ein alkoholhaltiger, zur Herstellung von künstlichem Rum und Arak unter dem Namen Rumessenz oder Rumäther verwendeter Ameisensäure-Aethyläther wird technisch nach folgendem, von Liebig angegebenem Verfahren bereitet. In eine geräumige, etwa das Zehnfache der einzutragenden Substanzen fassende, kupferne oder bleierne Destillirblase, welche mit Kühlvorrichtung und Vorlage versehen ist, trage man ein Gemisch aus 100 Thln. grob gepulverten, guten Braunsteins, 45 Thln. Wasser und 30 Thln. Kartoffelstärke ein, und füge alsdann ein erkaltetes Gemisch aus 55 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 90 Thln. concentrirter Schwefelsäure zu. Nach Verschluss der Destillirblase erhitze man die Masse bis zur beginnenden Destillation, mässige alsdann, zur Verhütung des Uebersteigens des stark schäumenden Gemisches, möglichst die Erhitzung und beginne mit letzterer erst wieder, sobald die erste heftige Reaction vorüber ist und die Destillation nachlässt. Die letzten, meist stark wasserhaltigen Antheile des Destillates sind von der Hauptmenge desselben zu sondern. Zeigt das auf diese Weise erhaltene Destillat saure Reaction, so schüttele man dasselbe mit etwas gebrannter Magnesia, lasse absetzen und filtrire, oder unterwerfe die Flüssigkeit einer nochmaligen Rectification.

Eigenschaften. Der reine Ameisensäure-Aethyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, neutrale Flüssigkeit von angenehmem, rumartigem Geruche. Er siedet bei 54 bis 55° C. und besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,917 bis 0,918. In Alkohol und in Aether löst er sich in jeder Menge, in Wasser nur im Verhältnisse von 1 : 10.

Der Ameisensäure-Isoamyläther: $H-CO.OC^5H^{11}$, welcher entsprechend dem Ameisensäure-Aethyläther bereitet wird, ist eine farblose, obstartig riechende, bei 123° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,894 bei 0°.

Essigsäure-Methyläther: $CH^3-CO.OCH^3$, findet sich im rohen Holzgeiste (s. S. 178). Künstlich wird derselbe dargestellt durch Destillation von 15 Thln. wasserfreien Natriumacetats mit einem Gemische aus 8 Thln. Methylalkohol und 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Essigäther). Er bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 57° C. siedende, in Wasser ziemlich leicht lösliche Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,956 bei 0°.

Essigsäure-Aethyläther: $C^2H^3(C^2H^5)O^2$ oder $\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$.

Moleculargewicht: 88.

(In 100 Thln., C: 54,55; H: 9,09; O: 36,36.)

Syn.: *Aether aceticus*, *Naphta aceti*, Essigäther, Essignaphta, Aethylacetat.

Geschichtliches. Der Essigsäure-Aethyläther ist zuerst von Graf Lauragais im Jahre 1759 durch Destillation gleicher Theile Weingeist und concentrirter Essigsäure dargestellt worden. Scheele (1782) verbesserte diese Bereitungsweise dadurch, dass er jenem Gemische vor der Destillation noch Schwefelsäure zufügte.

Vorkommen. Der Essigsäure-Aethyläther findet sich in kleiner Menge in einigen französischen Weinen und dem daraus dargestellten Cognac. Er kommt ferner vor in jedem durch Oxydation von Aethylalkohol bereiteten Speiseessig, welcher einige Zeit gelagert hat.

Darstellung. 15 Thle. frisch entwässerten Natriumacetats (vergl. S. 328), entsprechend 25 Thln. krystallisirten Salzes, werden in einer zuvor mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte (vergl. Fig. 35 a. S. 335) mit einem erkalteten Gemische aus 11 Thln. Alkohol von 95 bis 96 Proc. und 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure übergossen und die Mischung alsdann 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit unterwerfe man die Masse im Wasserbade der Destillation und setze letztere so lange fort, als noch etwas überdestillirt. Die durch Wechselwirkung von Alkohol und Schwefelsäure gebildete Aethylschwefelsäure setzt sich bei dieser Bereitungsweise mit dem Natriumacetat um zu Essigäther und saurem Natriumsulfat:

Fig. 43.



a) $C^2H^5.OH + H^2SO^4 = C^2H^5.HSO^4 + H^2O$
Aethylalkohol (46) (98) Aethylschwefelsäure.

b) $CH^3{-}CO.ONa + C^2H^5.HSO^4 = CH^3{-}CO.OC^2H^5 + NaHSO^4$
Natriumacetat (82) Aethylschwefelsäure Essigsäure-Aethyläther. (88)

Der Aethylalkohol ist zur Darstellung des Essigsäure-Aethyläthers etwas im Ueberschusse anzuwenden, da anfänglich Alkohol mit überdestillirt.

Das auf diese Weise gewonnene Destillat enthält ausser Essigäther noch wechselnde Mengen von Wasser, Alkohol und freier Essigsäure. Um letztere beiden Verunreinigungen zu entfernen, schüttele man das Destillat zwei bis drei Mal mit je $^1/_4$ Volum gesättigter Kochsalzlösung, der etwas Natriumcarbonat oder gebrannte Magnesia zugesetzt ist. Zu dieser Operation dient entweder ein Scheidetrichter oder eine mit doppelt durchbohrtem Korke versehene Flasche, in welchen zwei Röhren eingepasst sind, von denen die eine den Abfluss der wässerigen Schicht, die andere den Eintritt von Luft ermöglicht (Fig. 43). Der sorgfältig von der Kochsalzlösung getrennte Aether werde alsdann mit zerkleinertem Chlorcalcium einige Zeit geschüttelt, schliesslich hiervon abgegossen und im Wasserbade bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur rectificirt.

Die letzten Antheile des Destillats sind zu sondern, da dieselben, namentlich wenn die Temperatur höher als 80° steigt, in Folge der Zersetzung eines kleinen Theiles des Essigäthers, häufig saure Reaction und Alkoholgehalt besitzen.

Da auch die Kochsalzlösung etwas Essigsäureäthyläther aufnimmt, so kann man bei der Darstellung in grösserem Maassstabe dieselbe im Wasserbade der Destillation unterwerfen und auf diese Weise noch etwas Essigäther gewinnen.

Die theoretische Ausbeute an Essigäther beträgt aus 15 Thln. wasserfreien Natriumacetats 16,1 Thle.:

$$\underset{(82)}{C^2H^3NaO^2} : \underset{(88)}{C^2H^3(C^2H^5)O^2} = 15 : x;\ x = 16{,}1$$

In *praxi* übersteigt die Ausbeute 15 Thle. nicht.

2. Die Darstellung des Essigäthers kann auch nach den folgenden, für die Laboratoriumspraxis jedoch wenig geeigneten Methoden zur Ausführung gelangen. In das heisse Gemisch aus 3 Thln. Alkohol und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure, welches sich in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befindet (vergl. oben), trage man 3 Thle. concentrirte Essigsäure (Eisessig) ein und unterwerfe die Masse nach zwölfstündigem Stehen im Sandbade bei mässiger Temperatur der Destillation. Das aus etwa 4,5 bis 5 Thln. bestehende Destillat werde alsdann, wie oben erörtert ist, gereinigt.

Bei dieser Bereitungsweise setzt sich die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol gebildete Aethylschwefelsäure direct mit Essigsäure zu Essigsäure-Aethyläther um:

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C^2H^5.HSO^4} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH^3{-}CO.OH} = \underset{\text{Essigsäure-Aethyläther.}}{CH^3{-}CO.OC^2H^5} + H^2SO^4$$

Die Ausbeute an Essigäther wird hierbei etwa 4 Thle. betragen.

Letztere Bereitungsweise lässt sich auch, ähnlich wie die des Aethyläthers, dadurch zu einer continuirlichen gestalten, dass man ein Gemisch von je 50 ccm concentrirter Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol von 96 Proc. in einer Retorte zum Sieden (140° C.) erhitzt, und dann allmälig ein Gemisch gleicher Theile Alkohol von 96 Proc. und Eisessig (etwa je ein Liter) derartig zufliessen lässt, dass die Flüssigkeit nicht aus dem Kochen kommt. Da anfangs Aethyläther mit übergeht, so ist der in obiger Weise von Alkohol, Essigsäure etc. befreite Essigäther schliesslich noch sorgfältig durch fractionirte Destillation zu reinigen.

Zur Darstellung von vollkommen wasserfreiem Essigäther ist der durch wiederholtes Schütteln mit Kochsalzlösung oder auch mit Wasser von Alkohol befreite, hierauf durch Chlorcalcium entwässerte Essigäther noch über etwas metallisches Natrium, welches man in dünnen Scheiben einträgt, zu rectificiren.

Eigenschaften. Der Essigsäure-Aethyläther ist eine farblose, bewegliche, leicht entzündliche, angenehm erfrischend riechende, neutrale Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustande einen angenehmen Geschmack besitzt. Er siedet im reinen Zustande bei 77,1° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,9238 bei 0° und von 0,906 bei 15° C. Der Siedepunkt des officinellen, etwas Alkohol und häufig auch Wasser enthaltenden Essigäthers liegt bei etwa 76° C. Das specifische Gewicht des letzteren beträgt 0,900 bis 0,904. In Betreff der Löslichkeitsverhältnisse nähert sich der Essigäther dem Aethyläther. Schüttelt man ihn mit einem gleichen Volum Wasser, so nimmt sowohl das Wasser von dem

Aether auf (etwa 5 Vol.-Proc.), als auch umgekehrt der Aether von dem Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 17 Thle. Wasser 1 Thl. reinen Essigäther und 25 Thle. Essigäther 1 Thl. Wasser.

In Berührung mit Luft nimmt der Essigäther, namentlich in etwas wasserhaltigem Zustande, leicht saure Reaction an, in Folge einer Spaltung in Essigsäure und Aethylalkohol. Letztere Zersetzung tritt noch schneller ein beim Auflösen desselben in Wasser oder beim Erwärmen mit ätzenden Alkalien.

Oxydirende Agentien führen den Essigäther in Essigsäure und Acetaldehyd über. Chlor wirkt schon in der Kälte, besonders im Sonnenlichte, heftig auf ihn ein, unter Bildung verschiedener Substitutionsproducte. Brom vereinigt sich mit dem Essigäther unter Wärmeentwickelung zu einer flüssigen Doppelverbindung: [$CH^3—CO.OC^2H^5 + Br^2$], welche beim Erhitzen in Bromäthyl, HBr, Mono- und Dibromessigsäure zerlegt wird. Concentrirte starke Säuren, z. B. Salpetersäure, Chlor- und Bromwasserstoffsäure, zerlegen den Essigäther unter Abspaltung von Essigsäure und Bildung der entsprechenden Aethylverbindungen.

Durch Erwärmen mit Ammoniak, besonders in alkoholischer Lösung, geht der Essigäther unter Abspaltung von Aethylalkohol in Acetamid: $CH^3—CO.NH^2$ (vergl. S. 557), über.

Trägt man in wasser- und alkoholfreien Essigäther metallisches Natrium ein, so löst sich dasselbe unter starker Erwärmung, jedoch nur spärlicher Wasserstoffentwickelung darin auf, indem neben Natriumäthylat Natriumacetessigäther gebildet wird:

$$3\,CH^3—CO.OC^2H^5 + 4\,Na = 3\,C^2H^5.ONa$$

Essigsäure-Aethyläther — Natriumäthylat

$$+ CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5$$

Natriumacetessigäther.

Durch Behandlung des bei obiger Reaction entstehenden Natriumacetessigäthers mit Säuren lässt sich in demselben das Natrium durch Wasserstoff ersetzen und so der Aethyläther der im freien Zustande leicht zersetzbaren Acetylessigsäure oder Acetessigsäure, der Acetylessigäther oder Acetessigäther: $CH^3—CO.CH^2—CO.OC^2H^5$, gewinnen (s. unten).

Die Acetylessigsäure: $CH^3—CO.CH^2—CO.OH$, kommt, und zwar anscheinend frei oder als Salz, in geringer Menge im diabetischen Harne vor. Dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die schon bei gelinder Wärme in Aceton und CO^2 zerfällt. Die Salze und Aether der Acetessigsäure geben mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung.

Zum Nachweis der Acetylessigsäure im Harn versetzt man den angesäuerten und filtrirten Harn direct mit wenig verdünnter Eisenchloridlösung: violettrothe Färbung, oder man schüttelt denselben (angesäuert) mit Aether aus und schüttelt dann den Aether mit wenig Wasser, dem eine geringe Menge Eisenchloridlösung zugesetzt ist: violettrothe Färbung der wässerigen Schicht —.

Wasserfreies Chlorcalcium wird von erwärmtem Essigäther in beträchtlicher Menge gelöst unter Bildung einer leicht zersetzbaren Verbindung: [$2\,CH^3—CO.OC^2H^5 + CaCl^2$]. Aehnlich verhält sich wasserfreies Chlormagnesium.

Leitet man den Essigsäure-Aethyläther durch ein zu mässiger Rothgluth erhitztes Rohr, so zerfällt er im Wesentlichen in Essigsäure und in Aethylen; bei noch höherer Temperatur werden Aceton, CH^4, CO^2, H^2O, gebildet.

Anwendung. Der Essigäther dient zu arzneilichen Zwecken, sowie als Zusatz zu Fruchtsäften, Fruchtessenzen, Speiseessig etc.

Prüfung. Die Reinheit des Essigäthers ergiebt sich zunächst durch die Farblosigkeit, den angenehm erfrischenden Geruch, die vollständige Flüchtigkeit und das specif. Gewicht: 0,900 bis 0,904. Nach dem Verdunsten verbleibe kein unangenehmer, auch nicht an Amylacetat erinnernder Geruch.

Mit einem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure geschichtet, mache sich an der Berührungsfläche keine farbige Zone bemerkbar.

Neutrale Reaction. Empfindliches blaues Lackmuspapier werde beim Eintauchen in den zu prüfenden Essigäther nicht geröthet, ebensowenig trete eine Röthung ein, wenn ein Tropfen des Essigäthers auf dem Reagenspapiere verdunstet.

Löslichkeit. Schüttelt man in einem graduirten Röhrchen (vergl. Fig 31 a. S. 278) gleiche Volume Wasser und Essigäther, so finde nur eine Volumvermehrung der wässerigen Schicht um $^1/_{10}$ statt. Die Löslichkeit des Aethers in Wasser ist eine um so höhere, je beträchtlicher der Alkoholgehalt desselben ist.

Nach Mohr lösen 100 Vol.-Thle. Wasser an

reinem Essigäther	4 bis 5	Volume,
mit 4 Proc. Alkoholgehalt	9	„
„ 6 „ „	11	„
„ 11 „ „	13 bis 14	„
„ 16 „ „	18	„
„ 20 „ „	21 bis 22	„
„ $33^1/_3$ „ „	36	„

Der Essigäther werde in kleinen, vollständig gefüllten Flaschen, geschützt vor Licht, an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Acetessigäther: $\begin{array}{l} CO.CH^3 \\ | \\ CH^2—CO.OC^2H^5 \end{array}$.

(Acetylessigäther.)

Zur Darstellung des Acetessigäthers trägt man in 1 kg reinen, alkohol- und wasserfreien Essigäthers, der sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, allmälig 100 g metallischen Natriums, das in kleine Würfel geschnitten ist, ein. Hört die Einwirkung auf, so erwärmt man im Wasserbade, bis alles Natrium gelöst ist, und destillirt dann den überschüssigen Essigäther ab. Die noch warme flüssige Masse wird hierauf mit 550 g 50 procentiger Essigsäure und nach dem Erkalten mit 550 g Wasser versetzt, der ausgeschiedene Aether abgehoben, mit Chlorcalcium entwässert und wiederholt fractionirt.

Der Acetessigäther bildet eine farblose, angenehm grasartig riechende Flüssigkeit, welche bei 181° C. siedet und bei 20° C. ein specif. Gewicht von 1,0256 besitzt. In Wasser ist er nur wenig löslich. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 230 bis 250° C. zerfällt der Acetessigäther in Essigsäure-Aethyläther und in die bei 108° schmelzende und bei 269° C. siedende, zur Gruppe der Ketonsäuren gehörende Dehydracetsäure: $C^8H^8O^4$.

Beim Kochen mit Basen oder Säuren zerfällt der Acetessigäther in Aceton CO^2 und Aethylalkohol.

Der Acetessigäther dient zur Synthese von Ketonen, ein- und mehrbasischen Säuren, Oxysäuren etc., sowie zur Darstellung des Antipyrins und anderer Präparate.

Acetessigäthersynthesen. Durch Einwirkung von Natrium oder von Natriumäthylat wird der Acetessigäther durch Ersatz eines Wasserstoffatomes in Natriumacetessigäther: $CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5$, übergeführt. Letztere Verbindung liefert dann durch Einwirkung von Jodalkylen alkylirte Acetessigäther, z. B.:

$$CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5 + CH^3J$$
$$= NaJ + CH^3—CO.CH(CH^3)—CO.OC^2H^5$$

Methylacetessigäther.

In den alkylirten Acetessigäthern lässt sich durch Einwirkung von Natrium oder von Natriumäthylat von Neuem ein Atom Wasserstoff durch Natrium ersetzen. Die hierdurch gebildeten Natriumverbindungen können dann durch Einwirkung von Jodalkyl leicht in dialkylirte Acetessigäther übergeführt werden, z. B.:

$$CH^3—CO.CNa(CH^3)—CO.OC^2H^5 + CH^3J$$
$$= CH^3—CO.C(CH^3)^2—CO.OC^2H^5 + NaJ$$

Dimethylacetessigäther.

Werden die mono- und dialkylirten Acetessigäther mit verdünnter wässeriger oder alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser erhitzt, so zerfallen sie unter Bildung von alkylirten Ketonen (Ketonspaltung), z. B.:

$$CH^3—CO.CH(CH^3)—CO.OC^2H^5 + 2KOH$$
$$= CH^3—CO—CH^2(CH^3) + K^2CO^3 + C^2H^5.OH$$

Methylaceton — Aethylalkohol

$$CH^3—CO.C(CH^3)^2—CO.OC^2H^5 + 2KOH$$
$$= CH^3—CO—CH(CH^3)^2 + K^2CO^3 + C^2H^5.OH$$

Dimethylaceton — Aethylalkohol.

Neben dieser, die Synthese von Ketonen ermöglichenden Spaltung, tritt gleichzeitig noch eine andere, die Synthese einbasischer Säuren, alkylirter Essigsäuren, gestattende Zersetzung des Acetessigäthers (Säurespaltung), unter obigen Bedingungen, auf, z. B.:

$$CH^3—CO.C(CH^3)^2—CO.OC^2H^5 + 2KOH$$
$$= CH^3—CO.OK + (CH^3)^2CH—CO.OK + C^2H^5.OH$$

Essigs. Kalium — Isobutters. Kalium — Aethylalkohol

Letztere Spaltung tritt namentlich bei Anwendung von concentrirter alkoholischer Kalilauge ein. Werden die alkylirten Acetessigäther mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) oder Salzsäure gekocht, so findet unter CO^2-Entwickelung fast nur Ketonbildung statt.

Lässt man auf Natriumacetessigäther die Aether der monohalogensubstituirten Fettsäuren einwirken und behandelt dann das Reactionsproduct mit alkoholischer Kalilauge, so resultiren zweibasische Säuren, z. B.:

$$CH^3—CO.CHNa—CO.OC^2H^5 + CH^2Cl—CO.OC^2H^5$$

Natrium-Acetessigäther — Monochloressigäther

$$= NaCl + CH^3—CO.CH<^{CH^2—CO.OC^2H^5}_{CO.OC^2H^5}$$

Acetylbernsteinsäureäther

$$CH^3-CO.CH<{CH^2-CO.OC^2H^5 \atop CO.OC^2H^5} + 3KOH$$

$$= {CH^2-CO.OK \atop | \atop CH^2-CO.OK} + {CH^3 \atop | \atop CO.OK} + 2C^2H^5.OH$$

Kaliumsuccinat Kaliumacetat Aethylalkohol.

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) geht der Acetessigäther, unter gleichzeitiger Verseifung, in β-Oxybuttersäure über; die alkylirten Acetessigäther liefern hierbei alkylirte β-Oxybuttersäuren, z. B.:

$$CH^3-CO.CH^2-CO.OC^2H^5 + H^2 + H^2O$$
$$= CH^3-CH.OH-CH^2-CO.OH + C^2H^5.OH$$

β-Oxybuttersäure Aethylalkohol.

Mit Cyanwasserstoff verbinden sich der Acetessigäther und die alkylirten Acetessigäther zu Oxycyaniden, aus denen durch Kochen mit Salzsäure Oxydicarbonsäuren gebildet werden, z. B.:

$$CH^3-CO \atop {| \atop CH^2-CO.OC^2H^5}$$ Acetessigäther

$$CH^3-C<{CN \atop OH} \atop {| \atop CH^2-CO.OC^2H^5}$$ Oxycyanid

$$CH^3-C<{CO.OH \atop OH} \atop {| \atop CH^2-CO.OH}$$ Oxybrenzweinsäure.

Chlor führt den Acetessigäther, je nach den Versuchsbedingungen, in α-Monochloracetessigäther: $CH^3-CO.CHCl-CO.OC^2H^5$ (Siedep. 193 bis 195° C.) und γ-Monochloracetessigäther: $CH^2Cl-CO.CH^2-CO.OC^2H^5$ (Siedep. 188 bis 189° C.), bezüglich in Dichloracetessigäther: $CH^3-CO.CCl^2-CO.OC^2H^5$, über; PCl^5 bildet Chlorcrotonsäuren und Chlorcrotonsäureäther (s. dort). Jod verwandelt den Natrium-Acetessigäther in Diacetylbernsteinsäureäther: $${CH^3-CO.CH-CO.OC^2H^5 \atop | \atop CH^3-CO.CH-CO.OC^2H^5},$$ farblose, bei 78° C. schmelzende Tafeln, welche beim Kochen mit Natronlauge in CO^2, $C^2H^5.OH$ und Acetonylaceton: $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO-CH^3$ (s. S. 313), zerfallen.

Salpetrige Säure bildet Isonitrosoacetessigäther: $CH^3-CO.C(N.OH)-CO.OC^2H^5$, glänzende, bei 53° C. schmelzende Blättchen, die durch Aetzalkalien in Isonitrosoaceton: $CH^3-CO-CH:N.OH$, übergehen: glänzende, bei 65° C. schmelzende Blättchen. Hydroxylamin erzeugt Isonitrosobuttersäureäther: $CH^3-C(N.OH)-CH^2-CO.OC^2H^5$, als öliges Liquidum. Ammoniak liefert eine in Prismen, die bei 34° C. schmelzen, krystallisirende Verbindung $C^6H^{11}NO^2$, Amidocrotonsäureäther: $CH^3-C(NH^2)=CH-CO.OC^2H^5$.

Auch zu vielen anderen Reactionen sind der Acetessigäther und die alkylirten Acetessigäther geeignet, wie z. B. zur Darstellung von Pyridin- und Chinolinderivaten, von aromatischen Verbindungen etc.

Der Essigsäure-Propyläther: $CH^3-CO.OC^3H^7$, siedet bei 102° C. und besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,899. Der Essigsäure-Isopropyläther: $CH^3-CO.OC^3H^7$, siedet bei 92° C.; specif. Gewicht 0,9166 bei 0°.

Der Essigsäure-Normalbutyläther: $CH^3-CO.OC^4H^9$, ist eine angenehm riechende, bei 125° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,8817 bei 20° C. Der Essigsäure-Isobutyläther: $CH^3-CO.OC^4H^9$, ist ein nach Ananas riechendes, bei 116° C. siedendes Liquidum vom specif. Gewichte 0,8845 bei 16° C.

Essigsäure-Isoamyläther: CH^3—$CO.OC^5H^{11}$.

Syn.: *Amylium aceticum*, *Aether amylio-aceticus*, Amylacetat.

Darstellung. a) In das noch heisse Gemisch aus 1 Thle. reinen Gährungsamylalkohols (Siedep. 130° C.) und 1,2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, welches sich in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befindet, trage man 1 Thl. Eisessig ein, erwärme die Mischung einige Zeit im Wasserbade und unterwerfe sie alsdann nach 12 stündigem Stehen der Destillation im Sandbade. Die Reinigung des auf diese Weise gewonnenen Destillates werde in ähnlicher Weise bewirkt, wie die des Essigsäure-Aethyläthers.

b) 100 Thle. entwässerten Natriumacetats, welche sich in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte befinden, werden mit einem erkalteten Gemisch von 105 Thln. reinen Gährungsamylalkohols und 130 Thln. concentrirter Schwefelsäure (welches zuvor 24 Stunden an einem warmen Orte gestanden hat) übergossen und, nach 12 stündigem Stehen, im Sandbade destillirt. Die Reinigung des Destillats s. oben.

Für technische Zwecke wird bisweilen der Essigsäure-Isoamyläther aus den nach a) oder b) bereiteten Mischungen nicht durch Destillation, sondern, nach dem Erwärmen derselben im Wasserbade und Wiedererkalten, nur durch Zusatz von Wasser abgeschieden, um alsdann weiter gereinigt zu werden.

Der Essigsäure-Isoamyläther bildet eine farblose, bewegliche, neutrale, angenehm nach Birnen riechende und im verdünnten Zustande auch schmeckende Flüssigkeit, welche bei 138° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,875 besitzt.

Wegen seines angenehmen, birnartigen Geruches und Geschmackes findet der Essigsäure-Amyläther unter dem Namen „Birnöl", „*Pear-oil*", nach Zusatz von etwas Essigäther, in alkoholischer Lösung (1 : 10) Anwendung als Zusatz zu Confitüren, Fruchtessenzen etc.

Essigsäure-Hexyläther: CH^3—$CO.OC^6H^{13}$, mit normaler Hexylgruppe, findet sich als ein obstartig riechendes Liquidum im ätherischen Oele von *Heracleum sphondylium*. Er siedet bei 168 bis 169° C. und hat bei 17,5° ein specif. Gewicht von 0,889.

Essigsäure-Octyläther: CH^3—$CO.OC^8H^{17}$, mit normaler Octylgruppe, kommt als eine angenehm riechende Flüssigkeit in dem ätherischen Oele von *Heracleum giganteum* und *Heracleum sphondylium* vor. Er siedet bei 206 bis 208° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,8717 bei 16° C.

Die Aether der Propionsäure werden entsprechend denen der Essigsäure dargestellt. Der Propionsäure-Aethyläther: C^2H^5—$CO.OC^2H^5$, siedet bei 98,8° C.

Buttersäure-Methyläther: C^3H^7—$CO.OCH^3$, ist eine nach Reinetten riechende, bei 102° C. siedende Flüssigkeit, welche entsprechend dem Buttersäure-Aethyläther dargestellt wird.

Buttersäure-Aethyläther: C^3H^7—$CO.OC^2H^5$.

Syn.: *Aether butyricus*, Aethylbutyrat, Ananasäther.

Darstellung. 8 Thle. normaler Buttersäure werden in 5 Thln. Aethylalkohol gelöst und diese Lösung mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure versetzt. Nachdem das Gemisch einige Zeit auf etwa 80° C. erwärmt und einen Tag bei Seite gestellt ist, giesse man dasselbe in kaltes Wasser, trenne die sich abscheidende Aetherschicht mittelst eines Scheidetrichters, wasche sie mit ver-

dünnter Sodalösung und rectificire den Aether, nachdem er mit Chlorcalcium entwässert ist.

Eigenschaften. Der Buttersäure-Aethyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche im verdünnten Zustande einen ananasartigen Geruch und Geschmack besitzt. Er siedet bei 120° C. und hat bei 18° C. ein specif. Gewicht von 0,8978.

Der Buttersäure-Aethyläther dient im mit Alkohol verdünnten Zustande (1 : 10) als Ananasessenz (*Pine-apple-oil*) zum Aromatisiren von Confitüren, Liqueuren, Limonaden, Rum etc.

Der Buttersäure-Hexyläther und der Buttersäure-Octyläther finden sich in den ätherischen Oelen der Heracleumarten (s. S. 243 und 244).

Isovaleriansäure-Aethyläther: $C^4H^9—CO.OC^2H^5$.

Syn.: *Aether valerianicus*, Aethylvalerianat.

Darstellung. Die Lösung von 2 Thln. Baldriansäure in 1 Thle. Aethylalkohol werde mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemisch entsprechend dem Buttersäure-Aethyläther (s. oben) behandelt. An Stelle von reiner Baldriansäure kann auch entwässertes Natriumvalerianat Verwendung finden, indem man 10 Thle. dieses Salzes mit einem Gemische aus 5 Thln. Aethylalkohol und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure der Destillation unterwirft (vergl. Essigäther).

Eigenschaften. Der Valeriansäure-Aethyläther ist eine farblose, neutrale, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von äpfelartigem Geruche. Er siedet bei 134,5° C. und besitzt bei 18° C. ein specif. Gewicht von 0,8717.

Die alkoholische Lösung des Valeriansäure-Aethyläthers dient zum Aromatisiren von Confitüren und Getränken.

Isovaleriansäure-Isoamyläther: $C^4H^9—CO.OC^5H^{11}$.

Amylvalerianat.

Dieser Aether wird als Nebenproduct gewonnen bei der Darstellung der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol (s. S. 397). Derselbe wird ferner erhalten durch Destillation von 12 Thln. entwässerten Natriumvalerianats mit einem Gemische aus 8 Thln. Gährungsamylalkohol und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure (vergl. Essigäther).

Der Isovaleriansäure-Isoamyläther ist eine farblose, angenehm nach Aepfeln riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 188° C. siedet. Derselbe findet unter dem Namen „Aepfelöl“, „*Apple-oil*“, Verwendung zum Aromatisiren von Confitüren, Getränken etc.

Die zusammengesetzten Aether der kohlenstoffreicheren Fettsäuren werden meist dargestellt durch Lösen oder Suspendiren der Säure in dem betreffenden Alkohole, Sättigen der im Wasserbade erhitzten Lösung oder Mischung mit Salzsäuregas und Abscheiden des gebildeten Aethers durch Zusatz von Wasser. Die zusammengesetzten Aether mit hohem Moleculargewichte sind feste, nicht unzersetzt destillirbare, krystallisirbare Körper.

Der Capronsäure-Aethyläther: $C^5H^{11}—CO.OC^2H^5$, siedet bei 166 bis 167° C.; der Oenanthylsäure-Aethyläther: $C^6H^{13}—CO.OC^2H^5$, bei 187 bis 188° C.; der Caprylsäure-Aethyläther: $C^7H^{15}—CO.OC^2H^5$, bei 206° C.; der Pelargonsäure-Aethyläther: $C^8H^{17}—CO.OC^2H^5$, bei 227 bis 228° C.; der Caprinsäure-Aethyläther: $C^9H^{19}—CO.OC^2H^5$, bei 244° C.; der Laurinsäure-Aethyläther bei 269° C.;

der Myristinsäure-Aethyläther: $C^{13}H^{27}$—CO . OC^2H^5, ist eine leicht schmelzende, krystallinische Masse; der Palmitinsäure-Aethyläther: $C^{15}H^{31}$—CO . OC^2H^5, schmilzt bei 24,2° C.; der Stearinsäure-Aethyläther: $C^{17}H^{35}$—CO . OC^2H^5, bei 33,7° C.; der Arachinsäure-Aethyläther: $C^{19}H^{39}$—CO . OC^2H^5, bei 52,5° C.; der Cerotinsäure-Aethyläther: $C^{26}H^{53}$—CO . OC^2H^5, bei 60° C.; der Melissinsäure-Aethyläther: $C^{29}H^{59}$—CO . OC^2H^5, bei 73° C.

Cocosäther.

Syn.: Cognacäther, *Aether cocoinus*, *Aether cocinicus*.

Unter obigen Bezeichnungen findet ein Gemisch der Aethyläther der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure etc. Verwendung als Arom des künstlichen Cognacs.

Darstellung. 100 Thle. Cocosöl werden im Dampfbade mit 100 Thln. Natronlauge von 20 Proc. vollständig verseift, die Seife in der fünffachen Menge heissen Wassers gelöst und mit roher Salzsäure im Ueberschuss (etwa 60 bis 65 Thle.) gelinde erwärmt, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Nach dem Erkalten werden die Fettsäuren abgehoben, in einem Kolben mit der Hälfte ihres Gewichtes Alkohol von 95 bis 96 Proc. übergossen, im Wasserbade erwärmt und die Lösung mit trockenem Salzsäuregas in der Wärme vollständig gesättigt. Nach 24 stündigem Stehen verdünne man mit Wasser, hebe die ölige Schicht ab, schüttele sie mit verdünnter Sodalösung und bewahre sie nach dem Klären in gut verschlossenen Gefässen auf.

Die kohlenstoffreichsten Glieder der zusammengesetzten Aether der Fettsäuren mit einwerthigen Alkoholradicalen bilden die Hauptbestandtheile des Wallrathes und der Wachsarten.

Wallrath.

Syn.: *Cetaceum*, *Spermaceti*.

Der Wallrath findet sich in dem Oele, welches besonders die muldenförmigen Vertiefungen der Schädelknochen verschiedener wallfischartiger Thiere, namentlich des Pottwalls oder Cachelot, *Physeter macrocephalus*, anfüllt. Der Inhalt dieser Vertiefungen und auch anderer, im Rumpfe befindlicher Hohlräume besteht beim lebenden Thiere aus einer öligen Flüssigkeit, welche sich nach dem Tode beim Erkalten in einen festen Antheil, den Wallrath, und in einen flüssigen, das Wallrathöl, scheidet. Von dem anhaftenden Oele wird der Wallrath durch Coliren, Pressen, Erwärmen mit verdünnter Aetzlauge und Umschmelzen befreit. Ein Pottwall kann bis zu 3000 kg Wallrath und bis zu 2000 kg Wallrathöl liefern.

Der Wallrath bildet eine weisse, perlmutterglänzende, sich talkartig anfühlende, blätterig-krystallinische, geruchlose, neutrale Masse von mildem, etwas fadem Geschmacke. Nach dem Besprengen mit starkem Alkohol lässt er sich leicht pulvern. Die Handelswaare schmilzt zwischen 48 und 54° C.; das durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol gereinigte Product bei 54,5° C. Angezündet, brennt der Wallrath mit hellleuchtender Flamme. Das specif. Gewicht desselben beträgt 0,945. In kleinen Mengen lässt er sich ohne Zersetzung destilliren, bei raschem Erhitzen entsteht dagegen ein farbloses, Ceten: $C^{16}H^{32}$, enthaltendes Oel. In Wasser ist der Wallrath unlöslich; in kochendem Alkohol löst er sich im Verhältnisse von etwa 1 : 10, leichter noch wird er von Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff gelöst.

Den Hauptbestandtheil des Wallrathes bildet der in dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirende, bei 53,5° C. schmelzende Palmitinsäure-Cetyläther: $C^{15}H^{31}$—CO.OC$^{16}H^{33}$, dem geringe Mengen der zusammengesetzten Aether der Laurinsäure, Myristinsäure und Stearinsäure, vermuthlich mit den Radicalen der jenen drei Säuren entsprechenden einatomigen Alkohole Lethal: $C^{12}H^{25}$.OH, Methal: $C^{14}H^{29}$.OH und Stethal: $C^{18}H^{37}$.OH, beigemischt sind.

Wässerige Kalilauge greift den Wallrath nur langsam an; alkoholische Kalilauge zerlegt ihn in der Wärme im Wesentlichen in Cetylalkohol und palmitinsaures Kalium (vergl. S. 409).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Wallrathes ergiebt sich durch die im Vorstehenden erörterten Eigenschaften. Er sei nicht gefärbt, besitze keinen ranzigen Geruch, zeige blätteriges Gefüge, habe Perlmutterglanz und röthe mit Weingeist befeuchtetes Lackmuspapier nicht. Sein Schmelzpunkt liege zwischen 48 und 54° C.; das specif. Gewicht desselben betrage 0,940 bis 0,950 (über die Bestimmung des Schmelzpunktes und des specifischen Gewichtes s. unter Wachs).

Anwendung. Der Wallrath dient als Zusatz zu Salben und Ceraten, sowie als Material zur Herstellung von Kerzen — Wallrathkerzen —.

Bienenwachs.

a) Gelbes Wachs, *Cera flava, Cera citrina.*

Das Bienenwachs wird von den geschlechtslosen Bienen, und zwar hauptsächlich von den jüngeren Arbeitsbienen (*Apis mellifica*) vermittelst besonderer Drüsenorgane als das Verdauungsproduct des gesammelten Nectars an den Ringen des Hinterleibes in Form von dünnen Blättchen oder Häutchen abgesondert. Das an dieser Stelle abgesonderte Wachs wird alsdann von den Bienen mit der Zunge aufgenommen und es werden daraus mittelst der Kiefer die sechseckigen, zur Aufnahme der Brut und des Honigs bestimmten Zellen geformt.

Behufs Gewinnung des Wachses befreit man die zu Tafeln vereinigten Wachszellen (Waben) durch gelindes Erwärmen, meist unter gleichzeitiger Anwendung von Centrifugalmaschinen, von Honig, reinigt die zurückbleibende Wachsmasse durch Pressen, sowie Schmelzen in heissem Wasser von noch anhängendem Honig und anderen Unreinigkeiten und giesst schliesslich die geschmolzene und geklärte Masse in flache Gefässe aus.

Das naturelle Bienenwachs bildet eine gelb gefärbte, durchscheinende, in der Wärme der Hand erweichende, auf dem Bruche körnige Masse von angenehm-honigartigem Geruche und sehr schwachem, etwas balsamischem Geschmacke. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 63,5 und 64,5° C.; sein specif. Gewicht schwankt zwischen 0,960 und 0,970 bei 15° C., gewöhnlich beträgt dasselbe 0,965 bei 15° C. Bei der trockenen Destillation liefert das Wachs eine butterartig erstarrende Masse, das sogenannte Wachsöl, *Oleum Cerae*, welches im Wesentlichen aus einem Gemische von Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^{2}$, und Melen: $C^{30}H^{60}$, mit öligen Zersetzungsproducten des Wachses besteht. Ein Acroleïngeruch tritt bei der Wachsdestillation nicht auf. Angezündet, brennt das Wachs mit leuchtender Flamme.

In Wasser und in kaltem Alkohol ist das Wachs unlöslich. Siedender Alkohol nimmt einen Theil davon auf: Cerin —, während ein anderer Theil davon — das Myricin — ungelöst bleibt. Das Mengenverhältniss dieser beiden Theile ist ein verschiedenes, je nach der Menge des angewendeten Alkohols und der Dauer des Kochens. Wird das Wachs mit 300 Thln. Alkohol von 90

bis 91 Proc. zwei bis drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so löst es sich vollständig bis auf die 0,6 bis 1,5 Proc. betragenden Verunreinigungen auf. Der in heissem Alkohol leichter lösliche Theil des Bienenwachses, das Cerin, besteht im Wesentlichen aus freier Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^{2}$, der kleine Mengen von Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^{2}$, sowie einer klebrigen, aromatisch riechenden Substanz, des Cereleins, und vielleicht noch andere kohlenstoffreiche Fettsäuren beigemischt sind. Der Hauptbestandtheil des in siedendem Alkohol schwer löslichen Wachsantheiles, des Myricins, besteht im Wesentlichen aus Palmitinsäure-Melissyläther: $C^{15}H^{31}—CO.OC^{30}H^{61}$ *), dem kleine Quantitäten der zusammengesetzten Aether der Palmitinsäure, vielleicht auch der Stearinsäure und einer der Oxalsäurereihe angehörenden, bei 44° C. schmelzenden Säure mit den Radicalen des Melissylalkohols: $C^{30}H^{61}.OH$, des Cerylalkohols: $C^{27}H^{55}.OH$, und vielleicht auch des Cetylalkohols: $C^{16}H^{33}.OH$, beigemengt sind.

Ausser diesen zusammengesetzten Aethern enthält das Bienenwachs noch 12 bis 14 Proc. paraffinartiger Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 60,5 und 68° C., vielleicht den Formeln $C^{27}H^{56}$ und $C^{31}H^{64}$ entsprechend.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Terpentinöl löst sich das Wachs, namentlich in der Wärme, leicht und vollständig auf, wogegen es von Aether und Benzol nur zum Theil gelöst wird.

b) Weisses Wachs, *Cera alba*.

Um das naturelle Bienenwachs von seinem gelben Farbstoffe zu befreien, schmilzt man dasselbe mit Wasser, unter Zusatz von etwas Alaun, um, giesst es in dünne Tafeln aus und setzt letztere so lange dem Einflusse des Sonnenlichtes aus, bis der Farbstoff gebleicht ist. Durch Umschmelzen und abermalige Einwirkung des Sonnenlichtes wird der Bleichprocess alsdann vollendet.

Das gebleichte Wachs besitzt einen etwas höheren Schmelzpunkt — 64 bis 65° C. — und ein etwas höheres specifisches Gewicht — 0,963 bis 0,973 bei 15° C., im Mittel 0,970 bei 15° C. — als das ungebleichte. Um der Brüchigkeit des weissen Wachses zu begegnen, pflegt man demselben eine geringe Menge Talg zuzusetzen.

Prüfung des Bienenwachses.

Die gute Beschaffenheit des Bienenwachses ergiebt sich, ausser durch das Aeussere, den Geruch und den Geschmack, durch folgende Merkmale:

Wassergehalt. Das zu prüfende Wachs zeige auf der frischen Bruchfläche keine Wassertröpfchen, sondern erscheine als eine vollkommen gleichartige Masse.

Fremde Beimengungen. In der zehn- bis zwölffachen Menge Chloroform oder Terpentinöl löse sich das Wachs bei gelindem Erwärmen vollkommen auf zu einer klaren oder doch nur sehr wenig getrübten Flüssigkeit, aus der sich beim Stehen weder Wassertröpfchen, noch mechanische Verunreinigungen ausscheiden. Auch beim Schmelzen des Wachses in einem Reagensglase mache sich keine derartige Abscheidung bemerkbar.

---

*) Nach F. Schwalb kommt dem aus obigem Aether durch Verseifung dargestellten Melissylalkohol wahrscheinlich die Formel $C^{31}H^{64}O$, und der hieraus gewonnenen Melissinsäure die Formel $C^{31}H^{62}O^{2}$ zu. Beide Verbindungen schmelzen um etwa 1° C. niedriger als die entsprechenden, aus Carnaubawachs dargestellten Körper.

Fremde Farbstoffe, Stearinsäure. Wird 1 Thl. Wachs mit 10 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. fünf Minuten lang, unter Ergänzung des verdampfenden Alkohols, gekocht und die Mischung nach mehrstündiger Abkühlung filtrirt, so zeige das Filtrat höchstens eine blassgelbliche Färbung. Sollte der Färbung des Wachses durch Curcuma, Gummigutti oder Theerfarbstoffe nachgeholfen sein, so ist das alkoholische Filtrat mehr oder minder intensiv gelb gefärbt. Beim Vermischen dieses alkoholischen Filtrats mit der vier- bis fünffachen Menge Wasser, trete nur eine schwache Opalisirung auf und zeige letztere Mischung neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaction. Bei Gegenwart von Stearinsäure findet eine Abscheidung weisser Flocken statt und zeigt die Mischung deutlich saure Reaction.

Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht des gelben Wachses schwanke zwischen 0,960 bis 0,970, das des weissen Wachses zwischen 0,963 und 0,973 (vergl. oben). Ein Gehalt an Paraffin, an Talg und an Fett würde das specif. Gewicht des Wachses herabdrücken, wogegen ein Gehalt an japanischem Wachs, an Stearinsäure und an Harz dasselbe erhöht. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes befreie man zunächst das zu prüfende Wachs von eingeschlossenen Luftblasen und Spuren von Feuchtigkeit, indem man dasselbe auf einem flachen Uhrglase einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten losgelöste Wachsscheibe bringe man, nachdem sie 12 bis 24 Stunden gelegen hat, in ein durch gelindes Erwärmen von Luftblasen befreites, auf 15° C. abgekühltes Gemisch aus 3 Thln. Wasser und 1 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc., beseitige die an dem Wachse haftenden Luftblasen durch Reiben mit dem Finger und setze nöthigenfalls unter Umrühren noch so viel Wasser oder Alkohol der alkoholischen Flüssigkeit zu, bis die Wachsscheibe bei 15° C. sich in der Mitte der Flüssigkeit schwebend erhält. Das specifische Gewicht der alkoholischen Flüssigkeit, welches hierauf mit einer Senkspindel oder mittelst der Mohr'schen Wage zu ermitteln ist, entspricht alsdann dem des geprüften Wachses.

Nachstehende Tabelle illustrirt den Einfluss des Ceresinzusatzes zu Bienenwachs auf das specif. Gewicht des letzteren (E. Dieterich):

Gelbes Wachs von 0,963 specif. Gew.	Gelb. Ceresin von 0,922 specif. Gew.	Specifisches Gewicht der Mischung	Weisses Wachs von 0,973 specif. Gewicht	Weisses Ceresin von 0,918 specif. Gewicht	Specifisches Gewicht der Mischung
80 Thle.	20 Thle.	0,9575	80 Thle.	20 Thle.	**0,962**
60 „	40 „	0,950	60 „	40 „	**0,951**
40 „	60 „	0,937	40 „	60 „	**0,938**
20 „	80 „	0,931	20 „	80 „	**0,932**

Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt des gelben Wachses liege zwischen 63,5 und 64,5° C., der des weissen Wachses zwischen 64 und 65° C. Ein Zusatz von Paraffin, Talg und japanischem Wachs erniedrigt den Schmelzpunkt, wogegen ein Gehalt an Carnaubawachs, Harz und Stearinsäure denselben erhöht. Um den Schmelzpunkt des Wachses zu ermitteln, verflüssige man eine kleine Menge desselben auf einem Uhrglase, sauge etwas (eine etwa 1 cm lange Schicht) davon in ein offenes, capillar ausgezogenes Röhrchen, befestige letzteres, nachdem es 24 Stunden gelegen hat, an einem Thermometer und

bestimme alsdann in einem mit Wasser gefüllten Becherglase den Schmelzpunkt des wieder erstarrten Wachses (vergl. S. 103).

Fichtenharz. 5 g des zu prüfenden Wachses erhitze man mit der vier- bis fünffachen Menge roher Salpetersäure (specif. Gewicht 1,32 bis 1,33) in einem Kolben zum Sieden und erhalte die Masse darin eine Minute lang. Hierauf füge man dem Gemische ein gleiches Volum kalten Wassers und alsdann unter Umschwenken so viel Ammoniak zu, dass die Flüssigkeit stark danach riecht. Bei reinem Wachse besitzt die von dem ausgeschiedenen Wachse abgegossene Flüssigkeit nur eine gelbe Farbe, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von Fichtenharz, in Folge gebildeter Nitroproducte, mehr oder minder intensiv rothbraun gefärbt erscheint (schon bei Gegenwart von 1 bis 2 Proc.). Zum Vergleiche führe man die gleiche Operation mit einem notorisch reinen Wachse aus.

Stearinsäure. Pflanzenwachs etc. Erhitzt man unter Umschwenken 1 g reines Wachs mit 10 ccm Wasser und 3 g krystallisirtem Natriumcarbonat bis zum lebhaften Sieden und lässt hierauf erkalten, so scheidet sich das Wachs in der Ruhe allmälig an der Oberfläche als fester Kuchen ab, während die darunter befindliche Flüssigkeit klar oder doch nur opalisirend erscheint. Ist das Wachs dagegen mit Stearinsäure, Pflanzenwachs, Harz oder Talg verfälscht, so findet keine oder doch nur eine sehr unvollkommene Abscheidung des Wachses statt, indem die ganze Masse beim Erkalten, in Folge einer Bildung von Seife stark milchig getrübt erscheint, oder gleichmässig dick wird. Zum Vergleiche führe man die gleiche Probe mit reinem Wachse aus.

Paraffin. Ein grösserer Paraffingehalt verändert einestheils die äusseren Eigenschaften des Wachses, indem es letzterem die klebrige Beschaffenheit beim Kneten zwischen den Fingern benimmt und dasselbe sich in Folge dessen mehr oder minder glatt und schlüpfrig anfühlt, anderentheils beeinflusst er den Schmelzpunkt und das specifische Gewicht (vergl. oben).

Zur Kennzeichnung der Reinheit des Bienenwachses eignet sich, neben den vorstehenden Reactionen, auch sehr gut die Hübl'sche Prüfungsmethode. Nach letzterer Methode werden 3 bis 4 g wasserfreien, nöthigenfalls filtrirten Wachses in einem mit Trichter bedeckten Erlenmeyer'schen Kolben mit 30 ccm säurefreien*) Alkohols von 95 Proc. übergossen und im Wasserbade bis zum Kochen erhitzt. Nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïnlösung wird hierauf siedend heiss, unter tüchtigem Umschwenken und zeitweiligem erneuten Erhitzen, mit alkoholischer Kalilauge (etwa $^1/_2$-normal; der Titer derselben ist jedesmal vor dem Gebrauch gegen $^1/_2$-Normal-Salzsäure festzustellen) bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. Die auf diese Weise zur Sättigung der freien Wachssäuren für 1 g des angewendeten Wachses gebrauchten Milligramm KOH bezeichnet man als Säurezahl.

Nach Beendigung dieser Bestimmung setzt man zu obiger Mischung noch 30 ccm jener alkoholischen, titrirten Kalilauge zu, erhitzt zur Verseifung der in dem Wachse enthaltenen zusammengesetzten Aether, am Rückflusskühler oder unter Ergänzung des verdampfenden Alkohols, $^3/_4$ bis 1 Stunde lang auf der Asbestpappe oder im Sandbade zum Kochen und titrirt den Ueberschuss an KOH in der siedend heissen Mischung unter tüchtigem Umschwenken

*) Derselbe entfärbe Phenolphtaleïnlösung, die mit einer Spur verdünnter Kalilauge rothgefärbt ist, nicht. Ein säurefreier Alkohol lässt sich leicht durch Destillation des käuflichen Alkohols mit etwas gepulvertem Kalihydrat oder durch Neutralisation desselben mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, herstellen.

und zeitweiligem erneuten Erhitzen mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure zurück (bis zur eben verschwindenden Rothfärbung). Zweckmässiger ist es, die siedend heisse Mischung zunächst mit einem kleinen Ueberschuss von $^1/_2$-Normal-Salzsäure zu versetzen und letzteren alsdann, nach nochmaligem Erhitzen zum Sieden, mit obiger $^1/_2$-Normal-Kalilauge, unter tüchtigem Umschwenken, zurückzutitriren. Die zur Verseifung von 1 g des angewendeten Wachses schliesslich verbrauchten Milligramm KOH bezeichnet man als Aetherzahl.

Säurezahl (19 bis 21) und Aetherzahl (73 bis 76) stehen bei reinem, naturellem Bienenwachse im Verhältnisse von 1 : 3,6 bis 1 : 3,8, im Mittel 1 : 3,75, wogegen dasselbe bei Fetten und anderen zur Verfälschung des Wachses dienenden Materialien ein wesentlich anderes ist:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verhältnissz.
Japanwachs	20	200	1 : 10
Carnaubawachs	4	75	1 : 19
Talg	4	176	1 : 44
Stearinsäure	195	0	195 : 0
Harz	110	1,6	1 : 0,015
Paraffin, Ceresin	0	0	0
Gelbes Wachs	20	75	1 : 3,75
Weisses Wachs (chem. gebleicht)	22 bis 24	74,5 bis 76,5	
„ „ (Naturbleiche)	20	75	1 : 3,75

Erhält man bei der Untersuchung des gelben Bienenwachses Säurezahlen: 19 bis 21, Aetherzahlen: 73 bis 76, Verseifungszahlen (= der Summe von Säure- und Aetherzahl): 92 bis 97, sowie Verhältnisszahlen: 1 : 3,6 bis 1 : 3,8, so ist das Bienenwachs, vorausgesetzt, dass auch die physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, specif. Gewicht) normale sind, unverfälscht.

Liegt die Verseifungszahl unter 92 und ist dabei die Verhältnisszahl richtig, so ist ein indifferenter Körper (Paraffin, Ceresin) dem geprüften Wachse beigemengt. Unter 8 Proc. ist jedoch hierdurch eine solche Beimengung nicht mit Sicherheit nachzuweisen.

Ist die Verhältnisszahl grösser als 1 : 3,8, so ist ein Zusatz von Japan-, Carnaubawachs oder Talg wahrscheinlich. Ist dabei die Säurezahl sehr niedrig, so dürfte Japanwachs ausgeschlossen und mehr Wahrscheinlichkeit für Carnaubawachs oder Talg vorhanden sein.

Ist die Verhältnisszahl kleiner als 1 : 3,6, so ist ein Zusatz von Stearinsäure oder Harz zu vermuthen.

Anwendung. Das gelbe und das weisse Wachs dienen zur Herstellung von Kerzen — Wachskerzen —, sowie als Zusatz zu Salben, Ceraten, Pflastern etc.

Pflanzenwachse.

Wachsartige Stoffe, die man mit dem Collectivnamen der Pflanzenwachse zu bezeichnen pflegt, finden sich in dem Pflanzenreiche in grosser Verbreitung und zum Theil in nicht unbeträchtlicher Menge. Derartige Stoffe kommen zum Theil im Innern verschiedener Pflanzentheile vor und können daraus durch Extraction mit Aether gewonnen werden, zum Theil finden sie sich auf der Oberfläche derselben, wie z. B. auf Blättern, Stengeln und besonders häufig auf Früchten. Die Zusammensetzung dieser Wachsarten ist jedoch meist gänzlich unbekannt. Im Nachstehenden mögen daher nur einige dieser Stoffe, welche

als Ersatz des Bienenwachses technische Verwendung finden, kurz erwähnt werden.

Chinesisches Wachs, *Pe-la*, *Pehla*, *Cera chinensis*. Diese Wachsart wird durch die Thätigkeit eines Insectes — *Coccus ceriferus* oder *Coccus Pe-la* — an den jungen Trieben des im Süden Chinas einheimischen *Fraxinus chinensis* gebildet. Dasselbe bildet eine weisse oder gelbliche, krystallinische, dem Wallrath ähnliche Masse, welche im Wesentlichen aus Cerotinsäure-Cerylăther: $C^{26}H^{53}$—CO.O$C^{27}H^{55}$, besteht. Es schmilzt bei 82° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,970 bei 15° C. In Alkohol und Aether ist es nur sehr wenig löslich, leicht löslich in Benzol.

Das Carnauba-Wachs wird von den jungen Blättern einer brasilianischen, in den Provinzen Ceará, Rio grande do Norte, Piauhy etc. wild wachsenden Palmenart, *Corypha cerifera* oder *Copernicia cerifera*, auf der Oberfläche ausgeschieden und nach dem Sammeln durch Umschmelzen gereinigt. Dasselbe bildet eine schmutzig-grünliche, brüchige, zerreibliche Masse, welche namentlich im geschmolzenen Zustande einen angenehmen, heuartigen Geruch besitzt. Es schmilzt bei 83 bis 84° C. und hat ein specif. Gewicht von 0,99907 bei 15° C. Den Hauptbestandtheil des Carnauba-Wachses bildet der Cerotinsäure-Melissyläther: $C^{26}H^{53}$—CO.O$C^{30}H^{61}$. Ausser letzterer Verbindung enthält es Melissylalkohol: $C^{30}H^{61}$.OH, geringe Mengen (1 Proc.) eines paraffinartigen, bei 59 bis 59,5° C. schmelzenden Kohlenwasserstoffs, einen Alkohol $C^{27}H^{55}$.OH, vom Schmelzpunkt 76° C., ein Glycol $C^{25}H^{50}(OH)^2$ vom Schmelzpunkt 103,5 bis 103,8°, eine Säure von der Formel der Lignocerinsäure: $C^{23}H^{47}$—CO.OH, vom Schmelzpunkt 79° C., eine Oxysäure: $C^{20}H^{40}$(OH)CO.OH, vom Schmelzpunkt 103,5° C., die letzteren Verbindungen vermuthlich in Form von zusammengesetzten Aethern, sowie endlich vielleicht auch freie Cerotinsäure: $C^{27}H^{54}O^2$, und freie Melissinsäure: $C^{30}H^{60}O^2$.

Sehr ähnlich dem Carnauba-Wachse ist das Palmenwachs, welches aus der Rinde von *Ceroxylon andicola*, einer auf den Cordilleren vorkommenden Palme, durch Abschaben und Auskochen gewonnen wird. Dasselbe schmilzt bei 83 bis 85° C., bisweilen auch erst bei 102° C. Das specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,992 bis 0,995.

In naher Beziehung zu obigen Pflanzenwachsen, vielleicht auch zum Bienenwachse, scheint das durch die Thätigkeit einer besonderen Bienenart erzeugte Andaquies-Wachs, *Cire des Andaquies*, zu stehen, welches von Neu-Granada aus in den Handel gebracht wird. Letzteres schmilzt bei 77° C.

Das Ocubawachs wird in Para, der nördlichsten Provinz Brasiliens durch Auskochen der geschälten und zerstossenen Fruchtkerne von *Myristica ocuba* gewonnen und als gelbliche oder grünliche, zwischen 36,5 und 50° C. schmelzende Masse in den Handel gebracht. Specif. Gewicht 0,920 bei 15° C. In seiner Zusammensetzung scheint sich das Ocubawachs mehr an die Seite der Fette, als an die Seite der Wachsarten zu stellen.

Feigenwachs wird auf Java aus dem Milchsafte von *Ficus gummifera* gewonnen. Spröde, braune Masse, zwischen 60 und 70° C. schmelzend. Der in Aether schwer lösliche Theil desselben (5 Proc.) soll Cerylalkohol: $C^{27}H^{55}$.OH, der in Aether leicht lösliche Antheil eine bei 73° C. schmelzende Verbindung $C^{15}H^{30}O$ enthalten.

Opiumwachs, aus den Samenkapseln von *Papaver somniferum* durch Ausziehen mit Chloroform darstellbar, besteht aus Cerotinsäure-Cerylăther und Palmitinsäure-Cerylăther.

Tabakswachs, aus Kentucky-Tabak durch Aether in einer Menge von 0,14 Proc. extrahirbar, soll einen bei 63° C. schmelzenden, atlasglänzenden Körper $C^{70}H^{140}O^{2}$ und eine kleine Menge eines bei 64,5° C. schmelzenden Körpers $C^{60}H^{120}O^{2}$ enthalten.

Ueber das japanische Wachs und das Myrthenwachs siehe unter „Fette“.

β. Aether einbasischer Säuren und zweiatomiger Alkohole.

Die zusammengesetzten Aether einbasischer Säuren mit zweiwerthigen Alkoholradicalen zeigen bezüglich ihrer Darstellungsweise und ihrer Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethern mit einwerthigen Alkoholradicalen.

Erwärmt man einen zweiatomigen Alkohol mit einer einbasischen, nicht im Ueberschuss befindlichen Säure, so wird in ersterem jedoch zunächst nur ein Atom Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt und auf diese Weise ein sogenannter basischer Ester gebildet (a). Der gleichzeitige Ersatz beider Hydroxylwasserstoffatome durch Säureradical — Bildung neutraler Ester — findet erst statt bei Gegenwart eines Säureüberschusses und bei höherer Temperatur (b), z. B.:

a) $$C^{2}H^{4}\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + CH^{3}—CO.OH = C^{2}H^{4}\begin{cases}O.C^{2}H^{3}O\\OH\end{cases} + H^{2}O$$

b) $$C^{2}H^{4}\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2CH^{3}—CO.OH = C^{2}H^{4}\begin{cases}O.C^{2}H^{3}O\\O.C^{2}H^{3}O\end{cases} + 2H^{2}O.$$

Die Bildung dieser neutralen Ester vollzieht sich auch, wenn Alkylendihaloïde auf die Silbersalze der einbasischen Säuren, am besten bei gleichzeitiger Gegenwart der Säure selbst im freien Zustande, einwirken, z. B.:

$$C^{2}H^{4}Br^{2} + 2CH^{3}—CO.OAg = C^{2}H^{4}\begin{cases}O.C^{2}H^{3}O\\O.C^{2}H^{3}O\end{cases} + 2AgBr.$$

Das Glycolmonoacetat: $C^{2}H^{4}\begin{cases}O.C^{2}H^{3}O\\OH\end{cases}$, ist eine mit Wasser mischbare, bei 182° C. siedende Flüssigkeit; das Glycoldiacetat: $C^{2}H^{4}(O.C^{2}H^{3}O)^{2}$, siedet bei 186° C. und löst sich in 7 Thln. Wasser.

γ. Aether einbasischer Säuren und dreiatomiger Alkohole. (Glyceride.)

Erhitzt man ein Gemisch aus Glycerin und einer einbasischen Säure $C^{n}H^{2n+1}—CO.OH$, so wird unter Abspaltung von Wasser ein Glycerinäther der betreffenden Säure gebildet, indem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome der im Glycerin vorhandenen drei Hydroxylgruppen durch das betreffende Säureradical ersetzt werden. Dieser Ersatz ist ein um so vollständigerer, je grösser die vorhandene Säuremenge und je höher die bei der Einwirkung derselben obwaltende Temperatur ist. Die auf diese Weise erzeugten zusammengesetzten Aether des Glycerins bezeichnet man als Glyceride. Nach der Art der in diesen Glyceriden enthaltenen Säureradicale bezeichnet man erstere auch als Acetine, Butyrine, Palmitine, Stearine etc., indem man von dem Namen der betreffenden Säure die Endung „säure“ weglässt. Je nachdem in dem Glycerin ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch derartige Säure-

radicale ersetzt sind, unterscheidet man zwischen Mono-, Di- und Tri-Acetin, -Butyrin, -Palmitin, -Stearin etc., z. B.:

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.C^{18}H^{35}O\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\\O.C^{18}H^{35}O\end{matrix}\right.$$

Glycerin Monostearin Distearin Tristearin.

Von diesen Glyceriden scheinen nur solche in der Natur vorzukommen, in denen sämmtliche drei Hydroxylwasserstoffatome durch einwerthige Säureradicale ersetzt sind, wogegen solche, in denen nur zwei, bezüglich nur ein Wasserstoffatom durch einwerthige Säureradicale substituirt sind, bisher nicht mit Sicherheit in der Natur nachgewiesen und daher nur künstlich dargestellt werden konnten. Vorzugsweise weit verbreitet sind in der Natur die Glyceride der Stearinsäure (Tristearin) und der Palmitinsäure (Tripalmitin), welche gemengt mit dem Glyceride der Oelsäure (Trioleïn) die Hauptmasse der pflanzlichen und thierischen Fette ausmachen (s. unten).

Von den Glyceriden der Ameisensäure ist nur ein Monoformin: $C^3H^5\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\O.CHO\end{matrix}\right.$, als eine ölige, nur im luftverdünnten Raume destillirbare Flüssigkeit bekannt. Dasselbe bildet sich beim Erhitzen von Glycerin und Oxalsäure auf 190° C. Wasser zersetzt es in Glycerin und Ameisensäure (siehe S. 321), wogegen es bei 200° C. in Allylalkohol, Kohlensäureanhydrid und Wasser zerlegt wird.

Ueber die Acetine s. S. 256.

Das Tributyrin: $C^3H^5(O.C^4H^7O)^3$, bildet eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche an feuchter Luft, unter Abscheidung von Buttersäure, leicht eine theilweise Zersetzung erleidet. Das Ranzigwerden der Butter, in welcher das Tributyrin sich findet, ist auf letzteres Verhalten zurückzuführen.

Triisovalerin: $C^3H^5(O.C^5H^9O)^3$, scheint sich im Delphinöl und in anderen Fischthransorten zu finden.

Das Trilaurin: $C^3H^5(O\ C^{12}H^{23}O)^3$, (Laurostearin, Laurin), kommt besonders vor in den Früchten der Lorbeeren und dem daraus dargestellten fetten Oele (*Oleum lauri*), ferner in geringerer Menge in der Cocosbutter, im Fette der Pichurimbohnen, in der Kuhbutter und in anderen Fetten. Es wird gewonnen durch Auskochen der Lorbeeren mit siedendem Alkohol. Dasselbe bildet weisse, nadelförmige, lockere Krystalle, welche bei 44,5° C. schmelzen.

Das Trimyristin: $C^3H^5(O.C^{14}H^{27}O)^3$, (Myristin), findet sich neben anderen Glyceriden in der Muscatbutter und kann aus dem in kaltem Alkohol unlöslichen Theile derselben durch Umkrystallisiren aus heissem Aether gewonnen werden. Das Myristin ist eine weisse, seidenglänzende, bei 55° C. schmelzende Krystallmasse.

Das Tripalmitin: $C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$, (Palmitin), kommt in grösserer oder geringerer Menge in den meisten Fetten vor. Besonders reichlich findet es sich im Palmöl, aus dem es durch Abpressen, Waschen des Pressrückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus heissem Aether gewonnen wird. Der Japantalg besteht fast aus reinem Tripalmitin. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von 1 Thl. Glycerin mit 10 bis 12 Thln. Palmitin-

säure auf 270° C. Dasselbe ist eine weisse, krystallinische, selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Masse, welche bei 61 bis 62° C. schmilzt.

Das Tristearin: $C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3$, macht den Hauptbestandtheil der meisten festen Fette aus. Es wird dargestellt aus dem Talg durch mehrmaliges Ausziehen des letzteren mit kaltem Aether und Umkrystallisiren des Ungelösten aus heissem Aether. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Stearinsäure auf 275° C. Dasselbe bildet eine weisse, in kaltem Aether wenig lösliche, krystallinische Masse, welche bei etwa 71,5° C. schmilzt.

Fette.

Mit dem Namen „Fette" bezeichnet man Gemenge von chemisch und physikalisch einander sehr ähnlichen Stoffen, welche ihrer chemischen Natur nach aufzufassen sind als neutrale zusammengesetzte Aether des Glycerins mit den Säuren der Fettsäurereihe und der Oelsäurereihe — neutrale Fettsäure- und Oelsäureglyceride —.

Von den Fettsäureglyceriden sind es besonders die der Palmitinsäure (Tripalmitin) und Stearinsäure (Tristearin), von den Oelsäureglyceriden das der Oelsäure selbst (Trioleïn), welche gemengt mit einander die Hauptmasse der Fette ausmachen. Je nach den Mengenverhältnissen, in denen diese drei Hauptbestandtheile der Fette mit einander gemischt sind, ist die Consistenz derselben eine verschiedene. Wie bereits oben erwähnt, schmilzt

Tristearin	Tripalmitin	Trioleïn
$C^3H^5(O.C^{18}H^{35}O)^3$	$C^3H^5(O.C^{16}H^{31}O)^3$	$C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$
bei 71,5° C.;	bei 61 bis 62° C.;	erstarrt bei —6° C.,

es werden somit die Fette um so festere Consistenz besitzen, je mehr sie an Tristearin und Tripalmitin enthalten und je weniger in ihnen Trioleïn vorhanden ist, wogegen umgekehrt die flüssigen Fette vorzugsweise aus Trioleïn bestehen. Ausser diesen drei Hauptbestandtheilen der Fette finden sich in denselben noch in geringerer Menge die Glyceride der Buttersäure, der Valeriansäure, der Capronsäure, der Caprylsäure, der Caprinsäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure und der Arachinsäure. Einige der fetten Oele enthalten auch noch Glyceride wasserstoffärmerer Säuren, wie z. B. der Leinölsäure, der Ricinusölsäure etc. Die einzelnen Glyceride, welche, mit einander gemischt in den Fetten vorkommen, enthalten stets die gleichen Säureradicale.

Werden die Fette mit ätzenden Alkalien, mit Bleioxyd oder mit gespannten Wasserdämpfen erhitzt — verseift —, so liefern sie neben Fettsäuren oder deren Salzen als charakteristisches Spaltungsproduct Glycerin. Ein weiteres Charakteristicum der Fette ist der stechende, Augen und Respirationsorgane angreifende Acroleïndampf, welchen dieselben in Folge einer Zersetzung des Glycerins entwickeln, wenn sie stark erhitzt werden. Die äusserlich fettähnlichen Körper, wie z. B. der Wallrath und die Wachsarten, liefern bei der Verseifung kein

Glycerin, ebenso wenig entwickeln sie einen Geruch nach Acroleïn, wenn sie erhitzt werden.

Vorkommen. Die Fette finden sich sowohl im Pflanzen-, wie auch im Thierreiche in grosser Verbreitung vor. Es giebt wohl kaum eine Pflanze, welche nicht wenigstens Spuren von Fett enthielte. Namentlich sind es die Samen und Früchte gewisser Pflanzenfamilien, wie z. B. die der Cruciferen, der Papaveraceen, der Lineen, der Oleaceen, der Amygdaleen, der Palmen etc., welche reichliche Fettmengen enthalten. Auch gewisse Wurzeln, wie z. B. die von *Aspidium filix mas* und von *Cyperus esculentus* zeichnen sich durch Reichthum an Fett aus. Nicht minder reichlich, als im Pflanzenreiche, ist das Vorkommen der Fette in dem Organismus der Thiere, indem in allen Geweben und in allen Flüssigkeiten desselben, mit Ausnahme des normalen Harnes, sich Fett in bald grösserer, bald kleinerer Menge findet. Im pflanzlichen Organismus treten die Fette in Gestalt von Tröpfchen oder Kügelchen auf, und zwar theils zerstreut durch die ganze Pflanze, theils angehäuft in gewissen Organen. Im Thierreiche finden sich die Fette, meist eingeschlossen in besonderen Zellen, vorzugsweise im Bindegewebe, im Netz der Bauchhöhle, um die Nieren, unter der Haut etc.

Gewinnung. Die Gewinnung der Fette aus fettreichen Pflanzentheilen geschieht auf mechanischem Wege, indem man dieselben, nach vorhergegangener Zerkleinerung, unter mehr oder minder starkem Drucke auspresst, und zwar häufig unter Anwendung von Wärme und unter Zusatz von Wasser. Auch unter letzteren Bedingungen ist die Ausbeute an Fett keine quantitative, vielmehr bleiben stets einige Procent in dem Rohmateriale. Aus fettarmen Stoffen extrahirt man das Fett mittelst Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther und destillirt von dem geklärten Extracte alsdann das betreffende Lösungsmittel ab. Um die flüssigen Pflanzenfette von beigemengten Eiweissstoffen etc. zu befreien, behandelt man dieselben, nach dem mechanischen Klären, zuweilen mit 1 bis 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, welche jene Beimengungen verkohlt, das Fett aber nur wenig angreift. Das derartig behandelte Fett wird alsdann wiederholt mit warmem Wasser geschüttelt und durch Absetzenlassen, bezüglich Filtriren geklärt.

Die Gewinnung der festen thierischen Fette geschieht gewöhnlich durch einfaches Ausschmelzen der zerkleinerten Gewebe, die der flüssigen durch Auspressen, mit und ohne Anwendung von Wärme.

Behufs quantitativer Bestimmung der Fette extrahirt man eine abgewogene Menge des getrockneten und genügend zerkleinerten Rohmateriales mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Petroleumäther im Soxhlet'schen Extractionsapparate (vergl. Milch).

Eigenschaften. Je nach dem Mischungsverhältniss und der Natur der die Fette zusammensetzenden Glyceride sind dieselben bei gewöhnlicher Temperatur entweder fest — die Talgarten —, oder halbfest, d. h. von Salbenconsistenz — die Butter- oder Schmalz-

arten —, oder flüssig — die fetten Oele —. Das Mischungsverhältniss der die Fette zusammensetzenden Glyceride ist kein constantes, dasselbe wird beeinflusst durch die Lebensbedingungen der Thiere und Pflanzen, sowie durch die Art der Gewinnung. Durch starkes Abkühlen nehmen auch die flüssigen und halbfesten Fette feste, krystallinische Beschaffenheit an. Erwärmt man umgekehrt die festen und halbfesten Fette, so schmelzen sie bei einer meist weit unter 100° C. liegenden Temperatur und verwandeln sich dadurch in ölige Flüssigkeiten. Im flüssigen Zustande durchdringen sie leicht Papier und Zeuge und machen dieselben durchscheinend — verursachen Fettflecke —.

Im ganz reinen und frischen Zustande sind die Fette farb-, geruch- und geschmacklos, sowie von neutraler Reaction. Bewahrt man dieselben jedoch längere Zeit auf, namentlich bei Zutritt der Luft und des Lichtes, so erleiden sie allmälig eine eigenthümliche Veränderung, welche man als das Ranzigwerden der Fette bezeichnet. Die geringen Mengen von Verunreinigungen, welche die Fette an Eiweissstoffen, Schleim- und Geweberesten enthalten, herrührend von den Substanzen, aus denen sie gewonnen wurden, befördern, vielleicht unter Mitwirkung von Mikroorganismen, besonders im Lichte, eine Aufnahme von Sauerstoff. Hierdurch wird eine Oxydation der Fette, gleichzeitig auch eine theilweise Spaltung derselben in Glycerin und freie Fettsäuren veranlasst, die ihrerseits dann zum Theil ebenfalls eine Oxydation zu flüchtigen, unangenehm riechenden, sauer reagirenden Stoffen erleiden. In Folge dieser Veränderung nehmen die Fette allmälig eine gelbliche Farbe an und erhalten einen unangenehmen Geruch und Geschmack, sowie saure Reaction. Bei vollkommenem Abschluss der Luft findet eine solche Veränderung der Fette nicht statt. Das Ranzigwerden macht sich äusserlich durch den Geruch und den Geschmack besonders rasch bei solchen Fetten bemerkbar, welche beträchtlichere Mengen von Glyceriden der kohlenstoffärmeren Fettsäuren enthalten, wie z. B. bei der Butter und dem Cocosnussöl. Die Spaltung der Glyceride erstreckt sich bei dem Ranzigwerden der Fette jedoch nicht nur auf diese leicht zersetzbaren Glyceride kohlenstoffärmerer Fettsäuren, sondern auch auf die kohlenstoffreicheren. Die aus letzteren abgespaltenen Säuren (Stearin-, Palmitin-, Oelsäure) machen sich nur weniger durch den Geruch und den Geschmack bemerkbar, als durch die saure Reaction der Lösung solcher Fette in Aether-Alkohol. Durch Waschen mit verdünnter Sodalösung lässt sich die ranzige Beschaffenheit der Fette häufig wieder beseitigen.

Einige der fetten Oele nehmen, wenn sie direct der Luft ausgesetzt werden, nur sehr langsam Sauerstoff auf, verdicken sich in Folge dessen nur nach sehr langer Berührung damit und gehen schliesslich in schmierige Massen über — nicht trocknende fette Oele —, andere dagegen verwandeln sich durch Aufnahme von Sauerstoff rasch in feste, firnissartige Massen — trocknende fette Oele —. Im fein vertheilten Zustande absorbiren die meisten fetten Oele den

Sauerstoff sogar unter so grosser Wärmeentwickelung, dass nicht selten Selbstentzündung eintritt — freiwillige Entzündung gefetteter Seide, Spinnfasern etc. —

Durch das Ferment der Pankreasdrüse, in geringerem Grade auch durch Fermente, die in ölreichen Samen (Raps-, Mohn-, Ricinussamen, Mais etc.) vorkommen, werden die Fette in Glycerin und freie Fettsäuren gespalten.

Die flüssigen Antheile der pflanzlichen Fette enthalten, soweit dieselben bis jetzt untersucht sind, neben Oelsäureglycerid das Glycerid der Linolsäure: $C^{18}H^{32}O^{2}$ (siehe dort), dagegen ist letztere Säure bisher in thierischen Fetten sicher noch nicht gefunden worden.

Die flüssigen Fette thierischen Ursprungs scheinen stets eine geringe Menge von Cholesterin, die vegetabilischen Ursprungs von Phytosterin (siehe dort) zu enthalten. Im Olivenöl ist bisher jedoch kein Phytosterin nachgewiesen worden, dagegen kommt diese Verbindung in der Kuhbutter vor.

Alle Fette sind specifisch leichter als das Wasser (im Mittel 0,92 bis 0,95) und schwimmen in Folge dessen darauf, ohne sich darin zu lösen. Auch in kaltem Alkohol lösen sich die Fette, mit Ausnahme des Ricinusöles, nur wenig auf, leicht löslich sind sie dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroleumäther. Schüttelt man die flüssigen Fette mit einer wässerigen Lösung von Gummi, Eiweiss oder anderen Stoffen, die derselben eine schleimige Beschaffenheit ertheilen, so findet eine so feine Vertheilung der Fetttröpfchen statt, dass die Flüssigkeit dadurch das Ansehen einer gleichmässigen Milch erhält — Emulsionen —.

Die Fette sind nicht flüchtig. Werden sie erhitzt, so gelangen sie gegen 300° C. unter Zersetzung zum Sieden und liefern neben anderen Producten Acroleïn (vergl. oben). An und für sich brennen die Fette nur schwierig, mit Docht aber mit hellleuchtender Flamme.

Allgemeine Methoden zur Untersuchung der Fette.

Bei der Untersuchung der Fette pflegen folgende Bestimmungen zur Ausführung zu gelangen:

1. Bestimmung des Wassergehaltes (s. Butter). 2. Ermittelung des Gehaltes an Nichtfett (s. Butter). 3. Bestimmung des specifischen Gewichtes. Letztere gelangt bei flüssigen Fetten mittelst der Mohr'schen oder Westphal'schen Wage, oder mittelst eines Aräometers oder Pyknometers zur Ausführung. Bei festen Fetten verfahre man ähnlich wie bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des Wachses (siehe S. 590), oder ermittle das specifische Gewicht derselben bei 100° C. Zu letzterem Zwecke dient das Sprengel'sche Rohr (Fig. 44) oder die durch Fig. 45 illustrirte Vorrichtung.

Das seinem Gewichte und seinem Inhalte an Wasser nach genau bekannte, vollständig trockene Rohr (Fig. 44 a. f. S.) wird mit dem geschmolzenen Fette annähernd gefüllt, indem man es bei *a* in dasselbe eintaucht und bei *b*

mit Hülfe eines Kautschukschlauches saugt. Hierauf wird das Röhrchen in einen theilweise mit Wasser gefüllten Erlenmeyer'schen Kolben eingehängt, letzterer mit einem Uhrglase bedeckt und das Wasser alsdann zum lebhaften Sieden erhitzt. Sobald sich das Fett in dem durch den Wasserdampf erhitzten Röhrchen nicht mehr ausdehnt und daher das Abtropfen bei *a* aufhört, tupft man den Ueberschuss des Fettes bei *a* so lange mit Fliesspapier fort, bis das Fett in *b* genau bis zur Marke *m* steht. Hierauf lässt man erkalten, reinigt das Rohr sorgfältig von aussen und wägt es. Bei der einmaligen Ermittelung des Rohrinhaltes an Wasser ist unter den gleichen Bedingungen, wie im Vorstehenden angegeben ist, zu verfahren. Weniger zweckmässig ist es, hierbei

Fig. 44.

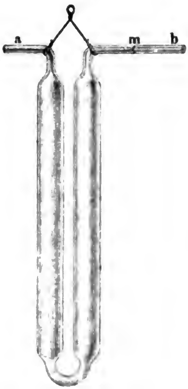
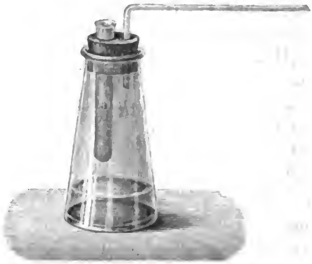


Fig. 45.



Wasser von 15° C. als Einheit zu Grunde zu legen. Jedenfalls ist bei der Angabe des specifischen Gewichts stets zu bemerken, ob hierbei Wasser von 100°, 4° oder 15° C. als Einheit gewählt ist. Betrug z. B. der Inhalt des Röhrchens an Wasser bei 100° C.: 2,310 g, bei 15° C.: 2,401, an Rindertalg bei 100° C.: 2,065 g, so ergiebt sich das specifische Gewicht des Rindertalgs bei 100° C. als 0,894 (Wasser von 100° C. = 1), bezüglich als 0,860 (Wasser von 15° C. = 1).

Verwendet man zur Bestimmung des specifischen Gewichts die durch Fig. 45 illustrirte Vorrichtung, so füllt man das 2,5 cm weite und 15 cm lange Reagensglas *a* etwa zur Hälfte mit dem geschmolzenen Fette, erhitzt dann das in dem Erlenmeyer'schen Kolben befindliche Wasser zum lebhaften Sieden und ermittelt hierauf das specifische Gewicht des Fettes mit einer Mohr'schen oder Westphal'schen Wage, deren Senkkörper auf Wasser von 100° C. = 1 eingestellt ist. Das specifische Gewicht ist hier erst dann abzulesen, wenn das in dem Senkkörper eingefügte Thermometer etwa 100° C. (in praxi meist nur 98 bis 99° C.) zeigt.

4. Ermittelung des Gehaltes an wasserunlöslichen Fettsäuren: Hehner'sche Zahl (s. Butter). 5. Ermittelung der Reichert'schen Zahl, als Maass für den Gehalt an flüchtigen Säuren (s. Butter). 6. Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl, als Maass für den Gehalt an ungesättigten Säuren: Oelsäure, Leinölsäure etc. (s. fette Oele).

7. Ermittelung der Säurezahl, d. h. der Anzahl von Milligrammen KOH, welche die in 1 g wasserfreien Fettes enthaltenen freien Fettsäuren zu neutralisiren vermögen. Zu diesem Zwecke übergiesse man 20 bis 30 g des zu

prüfenden Fettes mit der dreifachen Menge säurefreien Alkohols von 95 Proc. (siehe S. 591), erwärme das Gemisch gelinde, bis zum Schmelzen des Fettes, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titrire unter tüchtigem Umschütteln mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung, oder man verfahre wie unter Olivenöl angegeben ist und drücke die Säurezahl, welche zugleich einen Anhalt für die Ranzidität des zu untersuchenden Fettes liefert, in Burstyn'schen Graden aus.

8. Bestimmung der Verseifungszahl: Köttstörfer'schen Zahl, d. h. der Anzahl von Milligrammen KOH, welche die in 1 g wasserfreien Fettes überhaupt enthaltenen Fettsäuren zu sättigen vermögen. Hierzu bedient man sich einer etwa $^1/_2$ normalen alkoholischen Kalilösung und einer $^1/_2$ normalen Salzsäure (vergl. Wachs, S. 591). Zur Ausführung der Bestimmung bringe man 1 bis 2 g wasserfreien, filtrirten Fettes in einen weithalsigen Erlenmeyer'schen Kolben, füge 25 ccm der titrirten alkoholischen Kalilauge zu und erwärme mit aufgesetztem Trichter, nöthigenfalls unter Ersatz des verdampfenden Alkohols, 15 Minuten lang im Wasserbade zum schwachen Sieden. Nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïnlösung werde hierauf der Ueberschuss an KOH mittelst der $^1/_2$-Normal-Salzsäure zurücktitrirt (bis zur eben verschwindenden Rothfärbung). Sodann stellt man den Titer der alkoholischen Kalilauge in gleicher Weise ein, indem man 25 ccm derselben im Wasserbade 15 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt und dann nach Zusatz von Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure titrirt.

Die Ermittelung des Ueberschusses an KOH kann, ebenso wie die Einstellung der $^1/_2$ normalen alkoholischen Kalilauge, auch in der Weise zur Ausführung gelangen, dass man der heissen Flüssigkeit zunächst einen kleinen Ueberschuss von $^1/_2$-Normal-Salzsäure zufügt und letzteren dann mit der $^1/_2$ normalen alkoholischen Kalilauge zurücktitrirt.

9. Ermittelung des mittleren Moleculargewichts der Fettsäuren. Letzteres (M) ergiebt sich als $\frac{56\,000}{\nu}$, worin ν die Verseifungszahl ausdrückt, d. h. die Anzahl von Milligrammen KOH (Moleculargewicht 56), welche 1 g des zu untersuchenden Fettes zur Verseifung erfordert.

10. Bestimmung des Glyceringehaltes. Bedeutet S die Säurezahl, ν die Verseifungszahl eines Fettes, so ist $\nu - S$ die zur Zerlegung der Glyceride von 1 g wasserfreien Fettes erforderliche Menge KOH (in Milligrammen ausgedrückt). Da nun zur Abspaltung von 1 Mol. Glycerin (92 Gewthle.) aus 1 Mol. Triglycerid 3 Mol. KOH (168 Gewthle.) nothwendig sind, so lässt sich die aus 1 g, bezüglich aus 100 g Fett erhältliche Glycerinmenge leicht berechnen.

Soll das Glycerin direct bestimmt werden, so verseife man 2 bis 3 g wasserfreien Fettes mit Kalihydrat unter Zusatz von Alkohol, verjage alsdann den Alkohol vollständig durch Abdampfen, löse den Rückstand in heissem Wasser und zersetze die Seife mit Salzsäure. Nachdem sich die Fettsäuren durch Erwärmen im Wasserbade klar abgeschieden haben, lasse man dieselben erstarren (nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Wachs), filtrire sie ab, wasche sie gut aus und bestimme in dem zuvor mit Kalilauge neutralisirten Filtrate das Glycerin, wie S. 218 angegeben ist*).

*) Diese von Benedikt und Zsigmondy angegebene Bestimmungsmethode des Glycerins mittelst Kaliumpermanganat kann auch zur Prüfung der Rohglycerine dienen, doch muss die mit Wasser verdünnte Probe zuvor zur Entfernung von Verunreinigungen erst mit Bleiessig ausgefällt, dann filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure entbleit und abermals filtrirt werden.

11. Ermittelung der Acetylzahl. Oxysäuren kommen in den Fetten, mit Ausnahme des Ricinusöles und verwandter Oele, nur in geringer Menge in Form von Glyceriden vor. Die quantitative Bestimmung dieser Oxysäuren beruht darauf, dass dieselben durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetylderivate übergeführt, dagegen die einfachen Säuren hiervon nicht angegriffen werden. Als Acetylzahl bezeichnet man die Anzahl von Milligrammen KOH, welche, nach vorhergegangener Acetylirung, 1 g der wasserfreien, nicht flüchtigen, freien Fettsäuren zur Bindung des eingetretenen Acetyls: C^2H^3O, gebraucht.

Zur Ausführung dieser Bestimmung verseift man zunächst 50 g des zu untersuchenden Fettes im Wasserbade mit 75 g möglichst kohlensäurefreier Kalilauge von 15 Proc., unter Zusatz von etwas Alkohol, vollständig (siehe S. 417), löst alsdann die erhaltene Seife in 1 Liter heissen Wassers, versetzt die Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss und erhitzt, bis sich die Fettsäuren als vollkommen klare Schicht abgeschieden haben. Hierauf lässt man erkalten, trennt alsdann die saure wässerige Flüssigkeit von den Fettsäuren, schmilzt letztere noch zweimal mit heissem Wasser um und bringt sie dann in ein enges Becherglas, um sie hierauf kurze Zeit zur Klärung in den Trockenschrank zu setzen. Schliesslich giesst man die geklärten Fettsäuren von den am Boden sitzenden Wassertropfen ab und filtrirt sie durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss.

Bleiben die Fettsäuren nach dem Erkalten flüssig, so trennt man dieselben von der wässerigen Flüssigkeit mittelst eines Hebers oder Scheidetrichters.

20 bis 30 g dieser Fettsäuren werden alsdann zur Acetylirung mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflusskühler in einem Kolben gekocht, die Mischung wird hierauf in 500 bis 600 ccm heisses Wasser gegossen und aufgekocht. Um das Stossen letzterer Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man auf den Boden des Gefässes einen langsamen Kohlensäurestrom. Alsdann entfernt man das Wasser mittelst eines Hebers und kocht die Fettsäure noch dreimal mit der gleichen Menge Wasser aus, bis alle Essigsäure entfernt ist. Die acetylirten Fettsäuren sind hierauf, wie oben angegeben, zu klären und zu filtriren, und ist schliesslich deren Säure- und Verseifungszahl zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man 4 bis 5 g dieser acetylirten Fettsäuren in säurefreiem Alkohol (s. S. 591) auf, fügt etwas Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt mit alkoholischer $\frac{1}{2}$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung. Hieraus berechnet man die Anzahl Milligramme KOH, welche 1 g dieser Fettsäuren zur Sättigung erforderte. Zur Ermittelung der Verseifungszahl (s. S. 601) wendet man 1 bis 2 g der acetylirten Fettsäuren an. Die Acetylzahl ergiebt sich schliesslich aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl.

Die Acetylzahl ist gleich Null, wenn das untersuchte Fett keine Oxysäuren enthält. Nach Benedikt und Ulzer ist die Acetylzahl des Arachisöls 3,4; des Baumwollensamenöls 16,6; des Crotonöls 8,5; des Hanföls 7,5; des Leinöls 8,5; des Mandelöls 5,8; des Mohnöls 13,1; des Nussöls 7,6; des Olivenöls 4,7; des Pfirsichkernöls 6,4; des Ricinusöls 153,4; des Rüböls 6,3; des Sesamöls 11,5.

12. Seife. Bei etwas grösserem Seifengehalt bilden die fetten Schmieröle schmalzartige, sich auch bei 100° C. nicht klärende Massen, welche nach dem Verbrennen beträchtlich Asche hinterlassen, deren qualitative Prüfung dann Aufschluss über die Natur der vorhandenen Base giebt.

Zur quantitativen Bestimmung der Seife schüttelt man in einen Scheidetrichter 5 bis 10 g des zu prüfenden Oeles mit der doppelten Menge warmen

Wassers und dieses Gemisch dann nach dem Erkalten wiederholt mit Petroleumäther. Die von fettem Oel vollständig befreite wässerige Schicht verdunstet man hierauf in einem gewogenen Schälchen und wägt den Rückstand nach dem Trocknen bei 100 bis 110° C. Befreit man die Petroleumätherauszüge, nach vollständiger Klärung, durch Destillation in einem gewogenen Kölbchen von Petroleumäther, so stellt der verbleibende, bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknete Rückstand die Summe von Neutralfett und Fettsäuren dar. Ermittelt man schliesslich in einem aliquoten Theile dieses Rückstandes noch die Menge der freien Fettsäuren (s. S. 600), so ergiebt sich die Menge des Neutralfettes aus der Differenz.

13. Paraffinöl, Harzöl, siehe Prüfung des Olivenöls.

14. Freie Mineralsäuren. 50 bis 100 g Fett werden mit der doppelten Menge warmen Wassers, dem zuvor etwas Dimethylamidoazobenzollösung zugesetzt ist, tüchtig geschüttelt. Die Anwesenheit freier Mineralsäuren verräth sich durch die eintretende Rothfärbung der wässerigen Schicht. Letztere kann dann nach dem Abfiltriren durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter mittelst $^1/_{10}$-Normalkalilauge titrirt werden (bis zum Verschwinden der Rothfärbung). Die Natur der Mineralsäure ist durch qualitative Prüfung festzustellen. Meist handelt es sich um Schwefelsäure.

15. Schmelzpunkt sowohl des Fettes selbst, als auch der daraus abgeschiedenen Fettsäuren (vergl. Wachs).

16. Der Erstarrungspunkt der Fette und der daraus abgeschiedenen Fettsäuren wird nach Dalican in folgender Weise ermittelt: Ein 10 bis 12 ccm langes, 1,5 bis 2 ccm weites Reagensglas wird zu $^2/_3$ mit dem zu prüfenden Fette oder dessen Fettsäuren gefüllt, gelinde erwärmt, bis etwa $^2/_3$ des Inhalts geschmolzen sind, und dann mit einem Glasstabe umgerührt, bis Alles geschmolzen ist. Hierauf setzt man das Reagensglas mit Hülfe eines Korkes in ein leeres Pulverglas und taucht ein genaues Thermometer in die Mitte der geschmolzenen Masse ein. Hat die Erstarrung am Rande begonnen, so liest man die Temperatur am Thermometer ab und rührt die Masse mit letzterem um. Hierbei sinkt die Temperatur etwas, steigt aber gewöhnlich bald wieder auf die vorher abgelesene Höhe, auf welcher sie dann mindestens 2 Minuten constant bleibt. Letztere Temperatur ist die des Erstarrungspunktes. Bei einigen Fetten steigt allerdings die Temperatur während des Erstarrens um einige Grade, ohne jedoch constant zu werden.

Nach Finkner ist der Erstarrungspunkt von Fetten und Fettsäuren in der Weise bis auf 0,2° C. genau zu bestimmen, dass man die geschmolzenen Massen in einer 45 mm im Durchmesser enthaltenden, mit Watte umwickelten Kugel bei gewöhnlicher Temperatur langsam erstarren lässt. Ein Thermometer, dessen Quecksilberkugel sich in der Mitte dieser Kugel befindet, zeigt dann etwa 10 Minuten lang constant den Erstarrungspunkt an.

Nach Schaedler wird der Erstarrungspunkt der Fette in der Weise bestimmt, dass man ein 8 bis 9 mm weites Reagensglas zu $^1/_3$ mit dem zu prüfenden Fette anfüllt, das Reagensglas lose mit einem Kork verschliesst, in welchen ein Thermometer derartig eingepasst ist, dass die Thermometerkugel sich in der Mitte des Fettes befindet. Das geschmolzene Fett wird zur Ermittelung des Erstarrungspunktes mit dem Reagensglase in der Luft hin und her bewegt, bis es erstarrt, und dann dieser Punkt am Thermometer abgelesen. Bei dem Erstarren der Fette tritt gewöhnlich eine Erhöhung der Temperatur ein, in Folge dessen findet also ein Steigen des Thermometers statt.

Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fettsäuren nach v. Hübl:

Fettsäuren aus	Schmelz-punkt	Erstarrungs-punkt	Fettsäuren aus	Schmelz-punkt	Erstarrungs-punkt
Ricinusöl	13° C.	3° C.	Rüböl	20,1° C.	12,2° C.
Palmöl	47,8°	42,7°	Baumwollensamenöl	37,7°	30,5°
Cocosöl	24,6°	20,8°	Arachisöl	27,7°	23,8°
Lorbeeröl	27°	22°	Mohnöl	20,5°	16,5°
Olivenöl	26°	21,2°	Talg	45°	43°
Mandelöl	14°	5°	Wollschweissfett	41,8°	40°
Aprikosenkernöl	4,5°	0°	Cocosbutter	52°	51°
Sesamöl	26°	22,3°	Muscatbutter	42,5°	40°
Leinöl	17°	13,3°	Butterfett	38°	35,8°
Hanföl	19°	15°	Oleomargarin	42°	39,8°
Nussöl	20°	16°			

a) Thierische Fette.

Rindertalg.

Syn.: *Sebum bovinum, Sevum bovinum.*

Die namentlich in der Bauchhöhle des Rindes vorkommende Talgmasse wird durch Ausschmelzen bei mässiger Temperatur von dem Zellgewebe getrennt und nach dem vollständigen Entweichen des Wassers — sobald die vom Spatel abfallenden Tropfen vollkommen wasserhell und durchsichtig sind — in Formen gegossen. Bei dem Grossbetriebe sucht man häufig durch Zusatz von etwa 1 Proc. concentrirter Schwefelsäure, die man zuvor mit Wasser verdünnt hat, eine noch vollständigere Beseitigung der Gewebereste zu erzielen.

Der Rindertalg bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine feste, weissliche oder gelblich-weisse Masse von eigenthümlichem, sehr schwachem Geruche und mildem Fettgeschmacke. Derselbe besteht etwa zu $^3/_4$ aus festem Fette: Tristearin und Tripalmitin, und zu $^1/_4$ aus flüssigem Fette: Trioleïn und einer geringen Menge des Glycerides einer anderen, vielleicht ebenfalls der Oelsäurereihe angehörenden flüssigen Säure von niedrigerem Moleculargewichte. Das specif. Gewicht des Rindertalgs beträgt 0,943 bis 0,953 bei 15° C., 0,8945 bei 100° C. (Wasser von 100° = 1), 0,860 bei 100° C. (Wasser von 15° C. = 1). Sein Schmelzpunkt schwankt, nach der Art der Ernährung der betreffenden Thiere, meist zwischen 43 und 48° C. Die Verseifungszahl des Rindertalgs beträgt: 194 bis 196; die Hübl'sche Jodzahl: 35,3 bis 39,3; die Hehner'sche Zahl: 96 bis 97; die Reichert'sche Zahl: 0,5 bis 1.

Schöpsentalg.

Syn.: *Sebum ovile, Sevum ovillum,* Hammeltalg, Unschlitt.

Der durch Ausschmelzen der in der Bauchhöhle des Schafes vorkommenden Talgmasse gewonnene Schöpsentalg ist in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem Rindertalg sehr ähnlich. Er ist etwas weisser und härter als letzterer, besitzt in Folge eines etwas grösseren Gehaltes an Tristearin einen etwas höheren Schmelzpunkt: 47 bis 50° C., und zeigt einen eigenthümlichen, von dem des Rindertalges verschiedenen Geruch. Das specifische Gewicht des Schöpsentalgs beträgt 0,948 bis 0,953 bei 15° C., 0,8964 bei 100° C. (Wasser von 100° = 1), 0,861 bei 100° C. (Wasser von 15° C. = 1). Die Verseifungszahl des Schöpsentalgs beträgt 192 bis 196; die Hübl'sche Jodzahl: 34 bis 40; die Hehner'sche Zahl: 96 bis 97; die Reichert'sche Zahl: 0,6 bis 1,2.

Sowohl der Rindertalg, als auch der Schöpsentalg findet arzneiliche Anwendung. Er dient ferner als Zusatz zu Speisen, sowie als Material zur Herstellung der Stearinkerzen (s. S. 410), der Talgseife, der Talglichte etc.

Der Talg sei von möglichst weisser Farbe, besitze keinen ranzigen Geruch und Geschmack, röthe blaues, zuvor mit Alkohol befeuchtetes Lackmuspapier nicht und löse sich in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Petroleumäther zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die Säurezahl übersteige 1 nicht wesentlich.

Nach der *Pharm. germ. Ed. III.* soll 1 Thl. Hammeltalg mit 5 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. erwärmt und geschüttelt, nach vollständigem Erkalten, eine Flüssigkeit liefern, die nach Zusatz von gleich viel Wasser nicht stark getrübt wird und blaues Lackmuspapier nicht röthet.

Der Hirschtalg, *Sebum cervinum*, gleicht im Wesentlichen dem Rindertalge; der Ziegentalg, *Sebum hircinum*, dem Schöpsentalge, von dem er sich nur durch den stärker entwickelten Bocksgeruch (Hircin) und die Neigung, leicht ranzig zu werden, unterscheidet.

Rindermark, *Medulla bovina, Medulla ossium bovis.* Diese Fettsubstanz wird gewonnen durch Ausschmelzen des frischen, zerkleinerten Markes, welches sich in den grösseren Röhrenknochen des Rindes findet. Dasselbe ist ein weisslich-gelbes, geruchloses, mildschmeckendes, starres Fett, welches bezüglich seiner Härte in der Mitte steht zwischen dem Schweinefett und dem Talg. Es schmilzt gegen 45° C. Das Rindermark setzt sich aus Tristearin, Tripalmitin und Trioleïn zusammen. Das Rindermark findet seiner Beständigkeit wegen häufig Verwendung zu cosmetischen Zwecken.

Butter.

Butyrum.

Als Butter bezeichnet man das auf mechanischem Wege aus der Milch der Säugethiere, besonders der Kühe, abgeschiedene Fett, welches sich in letzterer in emulsionsartiger Vertheilung in einer Menge von 3 bis 4 Proc. findet.

Die Kuhbutter bildet eine blassgelbe, salbenartige Fettmasse von angenehmem, eigenartigem Geruche und Geschmacke. Dieselbe schmilzt meist bei 31 bis 35° C., jedoch treten auch hier, wie bei den meisten festen thierischen Fetten, gewisse Schwankungen auf, je nach der Jahreszeit der Gewinnung, sowie je nach der Rasse und der Art der Fütterung der Kühe. Das specifische Gewicht des reinen Butterfettes beträgt bei 15° C. 0,9275, bei 37,8° C. 0,911 bis 0,913, bei 100° C. 0,866 bis 0,868 (Wasser von 15° C. = 1), bezüglich 0,899 bis

0,900 (Wasser von 100° C. = 1). Die Hübl'sche Jodzahl beträgt 26 bis 35. Ihrer Zusammensetzung nach besteht die reine Kuhbutter etwa zu $^9/_{10}$ aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure, und zu $^1/_{10}$ aus den Glyceriden der Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Arachinsäure. Die käufliche Butter enthält ausser dem reinen Butterfette noch wechselnde Mengen Wassers, Caseïns, Milchzuckers und organischer Salze. Die Quantitäten letzterer Beimengungen sind verschiedene, je nachdem die Butter als ungesalzene oder als gesalzene Tafelbutter, Fassbutter, oder Schmelzbutter (durch Schmelzen, Absetzenlassen, Abschäumen und Coliren von Wasser und Milchbestandtheilen befreite Butter — Butterschmalz —) in den Handel kommt. Die mittlere, normale Zusammensetzung dieser Buttersorten ist:

	Tafelbutter		Fassbutter	Schmelzbutter
	ungesalzen	gesalzen		
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser	11,5 bis 12	11,5 bis 12	8 bis 10	—
Fett	85	84 „ 85	84 „ 85	94 bis 95
Caseïn	0,4 „ 0,5	0,4 „ 0,5	0,3 „ 0,5	—
Milchzucker . .	0,4 „ 0,5	0,4 „ 0,5	0,3 „ 0,5	—
Salze	0,3	2,5 „ 3,0	3 „ 6	5 bis 6

Prüfung. Die Prüfung der Butter erstreckt sich einestheils auf die Feststellung der normalen Zusammensetzung, d. h. des eventuellen Nachweises eines ungehörigen Wasser-, Caseïn-, Milchzucker- und Salzgehaltes, anderentheils auf die eventuelle Constatirung von Verfälschungen, z. B. mit fremden Fetten, Käse, Kartoffelbrei, Kreide, Schwerspath, Gyps, fremden Farbstoffen etc.

Eine gute Butter charakterisirt sich zunächst durch folgende äussere Merkmale: Sie sei von blassgelber Farbe, besitze milden, angenehmen, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack, zergehe leicht und vollständig auf der Zunge und erscheine auf der frischen Schnittfläche vollkommen glatt und gleichmässig, d. h. ohne weisse Punkte oder Flecke, ohne Kochsalzklumpen, sowie ohne grössere Wassertropfen. Die Reaction sei eine neutrale, mit Alkohol befeuchtetes blaues Lackmuspapier werde mithin nicht verändert.

a) Wassergehalt. Etwa 10 g der zu prüfenden, gleichmässig gemischten Butter (genau gewogen) erhitze man in einem kleinen, dünnwandigen Becherglase unter häufigem Umschwenken zunächst so lange im Wasserbade, bis keine Wassertröpfchen mehr bemerkbar sind, und alsdann bei 100° bis zum constanten Gewichte. Aus dem Gewichtsverluste lässt sich alsdann die Menge des vorhanden gewesenen Wassers leicht berechnen. Ein Wassergehalt über 15 Proc. ist zu beanstanden.

b) Caseïn etc. Um die Summe des vorhandenen Caseïns, Milchzuckers und der anorganischen Salze zu bestimmen, extrahire man das von Wasser befreite Butterfett mit Petroleumäther, sammele das Ausgeschiedene auf einem gewogenen Filter (vergl. I. anorgan. Theil, S. 245), wasche es mit Petroleumäther gut aus und trockene es bei 100° C. bis zum constanten Gewichte. Der Gehalt an diesen Beimengungen übersteige bei ungesalzener Butter 1,1 bis 1,3 Proc., bei gesalzener 3,3 bis 4 Proc., bei Fassbutter 3,6 bis 7 Proc., bei Schmelzbutter 5 bis 6 Proc. nicht wesentlich. Eine Verfälschung mit Mehl oder Kartoffelbrei würde sich in diesem Rückstande leicht durch das Mikroskop, sowie durch die Blaufärbung erkennen lassen, welche Jodwasser beim Zusammenbringen damit hervorruft. Schwerspath, Kreide, Gyps etc. lassen sich darin leicht auf dem Wege der qualitativen Analyse nachweisen.

c) Salze. Zur Bestimmung der in der Butter enthaltenen Salze (Kochsalz etc.) verkohle man den nach b) erhaltenen Rückstand vorsichtig in einem Platintiegel und wäge ihn, nachdem er vollkommen weiss geworden ist (vergl. S. 220). Die Differenz der nach b) und c) ermittelten Werthe entspricht der Menge von Caseïn und Milchzucker, welche in der untersuchten Butter vorhanden war. Ein Kochsalzgehalt über 3,5 Proc. ist in Tafelbutter zu beanstanden.

d) Fettgehalt. Der Fettgehalt der Butter ergiebt sich indirect, wenn man von 100 die ermittelten Procente Wasser und die Procente der Beimengungen an Salzen und sonstigen Milchbestandtheilen in Abzug bringt.

Soll der Fettgehalt der Butter direct bestimmt werden, so bringe man 5 g der zu prüfenden Butter in ein mit etwa 20 g ausgeglühtem Seesand und einem kleinen Glasstabe genau tarirtes Schälchen, erhitze im Wasserbade und mische die geschmolzene Butter mittelst des Glasstabes mit dem Sande. Hierauf wird das Schälchen bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet [aus dem Gewichtsverluste kann der Wassergehalt ermittelt werden] und der Trockenrückstand im Soxhlet'schen Extractionsapparate (s. Milch) mit Aether vollständig extrahirt. Das Schälchen und der Glasstab sind wiederholt mit dem zur Extraction zu verwendenden Aether nachzuspülen. Butter mit einem geringeren Fettgehalte an 80 Proc. ist zu beanstanden. Gute Butter enthalte nicht mehr als 15 Proc. Nichtfett (Wasser, Caseïn, Salze).

e) Fremde Farbstoffe. Zum Nachweis fremder Farbstoffe, wie Orleans (oder Orantia: Lösung des Orleansfarbstoffs in Wasser unter Zusatz von Soda, Carottine: mit Oel angeriebener Orleans), Curcuma, Safran, Safransurrogate (Dinitrokresolkalium oder -Calcium), Mohrrübensaft etc. schüttele man 5 bis 10 g des zu prüfenden Butterfettes mit Alkohol von 60 bis 70 Vol.-Proc. bei mässiger Wärme. Die fremden Farbstoffe gehen hierbei in Lösung, während reines Butterfett den Alkohol nicht färbt. Orleans kann in dem eingedampften Auszuge durch die Blaufärbung nachgewiesen werden, welche auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eintritt; Curcuma wird durch Alkalien gebräunt, Dinitrokresolcalcium und -Kalium werden durch Salzsäure unter Abscheidung von krystallinischem Dinitrokresol zerlegt. Mohrrübensaft lässt sich nicht mit Sicherheit nachweisen. Eisenchloridlösung rufe keine Färbung oder Fällung hervor.

Zusätze von Salicylsäure, Borax, Borsäure und anderen Conservirungsmitteln können durch Schütteln mit warmem Wasser der Butter entzogen und dann in dem Filtrate nachgewiesen werden.

f) Ranzidität. Die Säurezahl des filtrirten, wasserfreien Butterfettes übersteige 8° Burstyn (s. Olivenöl) nicht. Diese Zahl ist jedoch für die Beurtheilung der Butter nur von geringem Werthe, da bisweilen Buttersorten mit noch niedrigerem Säuregehalt sich durch den Geruch und den Geschmack als stark ranzig und in Folge dessen als zu beanstandende erweisen.

g) Fremde Fette. Eine der häufigsten Verfälschungen der Butter, namentlich der Fassbutter, ist die mit fremden thierischen und pflanzlichen Fetten, wie z. B. mit Talg, Schweinefett, sogenannter Kunstbutter, Palmöl etc.

Zur Vorprüfung auf diese Verfälschungen kann das Polarisationsmikroskop und das Pulfrich'sche Refractometer zweckmässige Verwendung finden. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt normale Butter keine doppelbrechenden Krystalle, sondern nur kleine, rundliche Kügelchen; Margarine, Butter, welche geschmolzen war und Cocosbutter zeigen bei gekreuzten Nicols glänzende Krystallflitterchen.

Die Refraction beträgt im Pulfrich'schen Refractometer bei 45° C. für

normale Butter 44° und mehr, für Margarine weniger als 44° und für Cocosnussbutter mehr als 45°.

Polarisationsmikroskop und Refractometer gestatten somit, aus einer grösseren Zahl von Butterproben die verdächtigen, behufs weiterer Prüfung nach dem Verfahren von Hehner und namentlich nach dem von Reichert-Meissl, auszusondern.

Der weitere Nachweis fremder Fette basirt auf der eigenthümlichen Zusammensetzung, welche die Butter von nahezu allen Fetten unterscheidet. Wie bereits oben erwähnt, enthält die Butter, ausser den Glyceriden der in Wasser unlöslichen Stearin-, Palmitin- und Oelsäure, noch die Glyceride einiger Säuren, welche in heissem Wasser löslich sind. Die Menge jener in Wasser unlöslichen Fettsäuren beträgt in der Butter im Mittel 87,5 Proc., jedenfalls selten mehr als 88 Proc., wogegen die verschiedenen thierischen und pflanzlichen Fette, wie z. B. Talg, Schweinefett, Palmöl, Rüböl, Sesamöl, Olivenöl etc., rund 95,5 Proc. davon enthalten. Dieser Unterschied in der Menge der unlöslichen Fettsäuren dient nach O. Hehner zur Beurtheilung der Reinheit der Butter. Das betreffende Verfahren der Ermittelung der „Hehner'schen Zahl“ ist folgendes:

20 bis 30 g der zu prüfenden Butter werden im Wasserbade geschmolzen und nach dem Absetzen das geklärte Butterfett in ein kleines trockenes Becherglas durch ein trockenes Filter filtrirt. Nach dem Erkalten werde letzteres mit Inhalt genau gewogen, davon alsdann 3 bis 4 g Butterfett mittelst eines Glasstabes herausgenommen — die Menge des angewendeten Butterfettes werde durch Zurückwägen des Becherglases nebst Rest genau bestimmt — und in einem Becherglase von etwa 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Alkohol und 2 g zerkleinerten geschmolzenen Aetzkalis zusammengebracht. Dieses Gemisch werde hierauf unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine vollständige Verseifung des Fettes eingetreten ist, was sich nach etwa 5 bis 10 Minuten daran erkennen lässt, dass die Flüssigkeit durch Zusatz einiger Tropfen Wasser nicht mehr getrübt wird. Die klare Seifenlösung ist sodann zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz einzudampfen, der Rückstand in 100 bis 150 ccm Wasser zu lösen, mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zu versetzen und die Flüssigkeit alsdann so lange zu erwärmen, bis die Fettsäuren sich als klares Oel abgeschieden haben und eine nahezu vollständige Klärung der sauren Flüssigkeit eingetreten ist. Die ausgeschiedenen Fettsäuren sind hierauf auf einem dichten (nöthigenfalls doppelten), gewogenen Filter (s. I. anorg. Theil, S. 245) zu sammeln und mit heissem Wasser so lange auszuwaschen, bis 2 bis 3 ccm des Filtrates durch einige Tropfen empfindlicher Lackmuslösung nicht mehr geröthet werden. Es werden hierzu bei Anwendung von 3 bis 4 g Fett etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Liter Waschwasser erforderlich sein. Nach dem Erkalten trockne man das Filter mit den Fettsäuren in einem kleinen, gewogenen Becherglase bei 100° bis zum constanten Gewichte — etwa 2 bis 3 Stunden — und wäge nach dem Erkalten im Exsiccator.

Enthält die zu prüfende Butter mehr als 88,5 Proc. gut ausgewaschener und sorgfältig getrockneter, in Wasser unlöslicher Fettsäuren, so ist mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass dieselbe mit einem fremden Fette verfälscht ist, da normale Butter, mit nur sehr wenigen Ausnahmen, davon nur 85,7 bis 88,0 Proc. enthält. Die Menge des als Verfälschung zugesetzten fremden Fettes lässt sich in genauen Zahlen nicht angeben, sie lässt sich nur annähernd nach der Gleichung:

$$(95{,}5-88{,}5) : (m-88{,}5) = 100 : x,$$

worin m die gefundene Procentmenge der unlöslichen Fettsäuren bedeutet, berechnen. Ergiebt z. B. eine Butter bei obiger Bestimmung 91 Proc. unlösliche Fettsäuren, so würde dieselbe 35,7 Proc. fremde Fette enthalten:

$$(95{,}5-88{,}5) : (91-88{,}5) = 100 : x; \quad x = 35{,}7.$$

Nach E. Reichert. Mit grösserer Schnelligkeit als das Verfahren von Hehner lässt sich die von E. Reichert angegebene und von Meissl modificirte Methode der Butterprüfung zur Ausführung bringen. Nach letzterem Verfahren wird nicht die Menge der in Wasser unlöslichen, sondern der die Butter als solche charakterisirenden flüchtigen Fettsäuren ermittelt. Zu diesem Zwecke bringt man 5 g durch Absetzenlassen und Filtriren (vergl. oben) geklärten, wasserfreien Butterfetts in einen circa 300 ccm fassenden Erlenmeyer'schen Kolben, fügt 2 g festen, reinen, zerkleinerten Kaliumhydroxyds und 50 ccm Alkohol von 70 Proc. zu, und erwärmt unter öfterem Umschwenken die Mischung so lange im Wasserbade, bis die gebildete Seife nicht mehr schäumt, bezüglich bis aller Alkohol vollständig verflüchtigt ist. Die letzten Antheile des Alkohols sind durch häufiges Einblasen eines Luftstromes mittelst eines Handgebläses zu beseitigen. Sobald die heisse Seife durchaus nicht mehr nach Alkohol riecht, löse man dieselbe sofort in 100 ccm Wasser, füge 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zu und unterwerfe alsdann den Inhalt des Kolbens auf dem Drahtnetze einer langsamen Destillation. Um ein Stossen der Masse zu vermeiden, füge man einige erbsengrosse Bimssteinstücke zu oder leite man durch die Flüssigkeit, während der Destillation, einen langsamen Luftstrom. Die entweichenden Dämpfe sind durch einen kleinen Liebig'schen Kühler zu verdichten und das Destillat in einem 110 ccm fassenden Kölbchen aufzufangen. Die zuerst übergehenden 10 bis 20 ccm sind in den Destillationskolben zurückzugiessen und alsdann genau 110 ccm abzudestilliren. Hiervon filtrire man durch ein trockenes Filter 100 ccm ab, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu, lasse soviel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufliessen, bis die Flüssigkeit blassrosa Färbung angenommen hat und rechne die verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge auf das Gesammtdestillat von 110 ccm um. Bei Anwendung von 5 g reinen Butterfettes werden nach zahlreichen Bestimmungen im Mittel 28,0 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Sättigung jener 110 ccm Destillat erforderlich sein, während Talg, Schweinefett, sowie andere thierische und pflanzliche Fette (mit Ausnahme von Cocosöl und Cocosnussbutter, die 6 bis 7,5 ccm erfordern) im Mittel nur 0,6 ccm davon zur Neutralisation verbrauchen. Ein Butterfett dürfte nach diesem Verfahren als verfälscht zu bezeichnen sein, wenn es unter genauer Einhaltung obiger Bedingungen weniger als 24 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation erfordert.

Die procentische Menge an wirklicher Butter, welche in dem zu prüfenden Butterfette vorhanden ist, kann in genauen Zahlen nicht angegeben werden, sie ergiebt sich nur annähernd als $(n - 0{,}6)\ 3{,}65$, wobei n die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, 0,6 die für fremde Fette nöthige Durchschnittsmenge an Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge bedeutet und 3,65 gleich dem Quotienten $\frac{100}{28 - 0{,}6}$ ist.

Erforderte unter Einhaltung obiger Mengenverhältnisse und Bedingungen ein Butterfett z. B. nur 22 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, so enthielte dasselbe $(22 - 0{,}6)\ 3{,}65 = 78{,}11$ Proc. reine Butter, mithin $100 - 78{,}11 = 21{,}89$ Proc. fremdes Fett.

Durch die Ranzidität wird die Reichert'sche Zahl nur wenig beeinflusst,

Die Reichert-Meissl'sche Butterprüfungsmethode hat durch Leffmann und Beam folgende, sehr empfehlenswerthe Vereinfachung erfahren: 5 g filtrirten, wasserfreien Butterfettes werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben von circa 300 ccm Inhalt mit 2 ccm Natronlauge von 50 Proc. und 20 g Glycerin 15 bis 20 Minuten lang, unter fortwährendem Umschwenken, auf dem Drahtnetze mit kleiner Flamme erhitzt, bis das anfänglich auftretende Schäumen vollständig aufgehört hat und die Mischung ölig fliesst. Ein zu starkes Erhitzen ist zu vermeiden. Nach beendeter Verseifung fügt man der heissen Mischung 90 ccm Wasser (anfangs tropfenweise) und hierauf 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm reiner Schwefelsäure: 1000 ccm) zu, um alsdann von dieser Mischung, wie oben erörtert ist, 110 ccm abzudestilliren und 100 ccm dieses Destillates, nach vorhergegangener Filtration, mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zu titriren.

Die Köttstorfer'sche Verseifungszahl (vergl. S. 601) des reinen, wasserfreien Butterfettes beträgt im Mittel 227, sie schwankt zwischen 221,5 und 232,4. Für Rinderfett beträgt dieselbe im Mittel 196,5, für Schweinefett 195,8, für Hammeltalg 197, für Oleomargarin 195,8, für Olivenöl 191,8, für Rüböl 178,7, für Cocosnussbutter dagegen 255 bis 265. Bei gröberen Verfälschungen kann somit auch die Verseifungszahl unter Umständen einen Anhalt bieten, da dieselbe bei normaler Butter nicht unter 221,5 herabgeht.

Die Hübl'sche Jodzahl beträgt für Kuhbutter, wie bereits erwähnt, 26 bis 35; für Cocosnussbutter beträgt dieselbe nur 8,5 bis 9,5, für Oleomargarin 48 bis 64.

Verfälschungen der Butter mit nur 10 bis 15 Proc. eines fremden Fettes dürften überhaupt nach keiner der bisher bekannten Methoden mit Sicherheit nachweisbar sein.

Kunstbutter, *Oleomargarin, Margarine.*

Mit obigen Namen bezeichnet man die weicheren und leichter schmelzbaren, mit Milch innig verarbeiteten Antheile des Ochsentalges, welche als Buttersurrogat Verwendung finden. Zur Darstellung dieser sogenannten Kunstbutter befreit man gewöhnlich den geschmolzenen, frischen Rindertalg durch langsames Abkühlen von den am schwersten schmelzbaren Bestandtheilen, presst bei 25 bis 30° C. die leichter schmelzbaren Theile (Oleomargarin) — Trioleïn mit wenig Tripalmitin und Tristearin — von dem Ausgeschiedenen ab, wäscht diese mit Wasser und verarbeitet sie schliesslich innig mit Milch, bis eine gleichmässige Masse entstanden ist, die dann, nach dem Abkühlen, ausgeknetet, gesalzen und häufig auch mit etwas Orlean (Annatto) gefärbt wird.

Nach dem Verfahren von Mégè-Mouriè's sollen 200 kg Rindertalg oder andere thierische feste Fette mit dem feingeschnittenen Magen eines Schafes oder eines Schweines und soviel Wasser, Calciumphosphat und Salzsäure versetzt werden, dass ein künstlicher Verdauungssaft entsteht. Diese Mischung soll dann auf 40 bis 50° C. erwärmt und die nach einer Stunde abgeschiedene gelbe, butterartig riechende Fettschicht dann abgegossen und durch Zusatz von etwas Kochsalz geklärt werden. Nach dem Klären wird das Fett, wie oben angegeben, der Krystallisation überlassen, das abgepresste Oleomargarin mit 12 bis 20 Proc. Rahm, dem ein Zusatz von $^1/_{1000}$ Natriumbicarbonat und $^1/_{100}$ zerkleinerten Kuheuters gemacht ist, vermischt, $^1/_2$ Stunde lang gebuttert und die Masse schliesslich durch Abkühlen und Auskneten von Milch etc. befreit.

Die auf die eine oder andere Weise gewonnene Kunstbutter bildet eine gelblich-weisse, mild schmeckende Masse, welche sich von der echten Butter

durch den Geruch und den Geschmack, den geringeren Gehalt an in Aether unlöslichen Milchbestandtheilen und das Fehlen der Glyceride der flüchtigen, die Kuhbutter charakterisirenden Fettsäuren unterscheidet. Das specif. Gewicht der Kunstbutter (des Oleomargarins) beträgt bei 15° C. 0,945, bei 100° C. 0,859 (Wasser von 15° C. = 1) und 0,897 bis 0,899 (Wasser von 100° C. = 1). Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 32 bis 35° C.

Das im Handel befindliche Oleomargarin darf nach dem Gesetz vom 12. VII. 1887 im Maximum nur 4 Proc. wirkliches Butterfett (aus der zur Bereitung verwendeten Milch herrührend) enthalten und muss den Stempel (Margarine) tragen.

Die Margarine enthält 10 bis 12 Proc. Wasser, 1,5 bis 2,5 Proc. Kochsalz und 0,2 bis 0,5 Proc. Caseïn etc. Ihre Prüfung ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die der Kuhbutter. Uebersteigt die Reichert-Meissl'sche Zahl 1,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, so liegt Mischbutter vor, da für den gestatteten Gehalt an 4 Proc. Kuhbutter nur 0,8 bis 1,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge erforderlich sind. Häufig enthält die Margarine Baumwollensamenölstearin.

Schweinefett.

Adeps suillus, Axungia porci.

Für pharmaceutische Zwecke findet besonders das in der Bauchhöhle des Schweines, vorzüglich im Netze, an den Rippen und Nieren abgelagerte Fett Verwendung. Die zerkleinerte Fettmasse — das Schmeer — wird zunächst mit kaltem Wasser abgespült, um anhaftendes Blut und Schleim zu entfernen, alsdann unter Umrühren bei mässiger Wärme geschmolzen und schliesslich das vollkommen klare Fett durch Coliren von dem Gewebe getrennt. Während des Erkaltens ist das flüssige Fett zeitweilig umzurühren, damit, namentlich bei Darstellung grösserer Quantitäten, keine Scheidung des flüssigen Trioleïns von den festen Bestandtheilen des Fettes eintritt, wodurch dasselbe eine körnige Beschaffenheit annehmen würde.

Das Schweinefett ist eine weisse, geruchlose, etwas süsslich schmeckende Masse von der Consistenz einer Salbe. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 35 und 45° C.; sein specif. Gewicht beträgt 0,934 bis 0,938 bei 15° C. Es besteht aus circa 40 Thln. Tristearin und Tripalmitin und etwa aus 60 Thln. Trioleïn, vielleicht einschliesslich kleiner Mengen von Trilinoleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{31}O)^3$. Das Mengenverhältniss dieser Einzelbestandtheile schwankt jedoch je nach der Jahreszeit und je nach den Körpertheilen, aus denen das Fett gewonnen wird. Das im Januar und Februar gewonnene Schweinefett pflegt das consistenteste zu sein. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowie in vielen ätherischen Oelen und in erwärmtem Petroleumäther ist dasselbe löslich.

Prüfung. Das Schweinefett sei eine gleichmässige, weisse, nicht körnige, durchaus nicht ranzig riechende und schmeckende Masse von salbenartiger Consistenz, welche mit Alkohol befeuchtetes blaues und rothes Lackmuspapier kaum verändert. 1 g frisch ausgelassenen Schweinefettes erfordert zur Neutralisation nur 0,1 bis 0,15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge (vergl. S. 600 und 601); ein Fett, welches hierzu 0,2 ccm und mehr $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge verbraucht, ist zu beanstanden.

In einem Reagensglase geschmolzen (20 bis 30 g) liefere es eine wasserhelle, in der Ruhe Nichts absetzende Flüssigkeit: Wasser, Kochsalz, Gewebereste etc. —. Auf dem Platinbleche erhitzt, hinterlasse es keinen feuerbeständigen Rückstand: anorganische Beimengungen —. Das Schweinefett

werde in Glasflaschen, welche damit bis unter den Stopfen angefüllt sind, oder in porcellanenen oder steinernen Gefässen gut verschlossen und vor Licht geschützt, aufbewahrt.

Das amerikanische Schweinefett des Handels wird in grossem Umfange mit Baumwollensamenöl und Talg verfälscht. Der Nachweis dieser Verfälschungen lässt sich nicht durch Ermittelung der Verseifungszahl (s. S. 601), welche für reines Schweinefett 195,8, für Baumwollensamenöl 193 beträgt, wohl aber durch die Bestimmung der Jodzahl (s. fette Oele), welche für reines Schweinefett 55 bis 60, für Baumwollensamenöl 103 bis 106 beträgt, ferner auch, unter Benutzung von notorisch reinem Schweinefett als Vergleichsobject, durch die unter Olivenöl für den Nachweis von Baumwollensamenöl angegebenen Reactionen constatiren.

Schüttelt man eine Lösung von 1 g reinen Schweinefetts in 5 ccm Chloroform mit 2 ccm einer Lösung von Phosphomolybdänsäure (s. I. anorg. Thl. S. 884), so verändert sich die Farbe der letzteren gar nicht, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von Pflanzenölen (Baumwollensamenöl etc.), in Folge Reduction der Molybdänsäure, in Grün übergeht. Uebersättigt man hierauf diese Mischung mit Ammoniak, so geht die grüne Farbe der Phosphomolybdänsäurelösung in Blau über, wogegen bei reinem Schweinefett entweder keine Farbenänderung oder doch nur eine sehr schwach bläuliche Färbung eintritt. Zum Vergleich führe man diese, von Welmans angegebene Reaction mit notorisch reinem Schweinefett aus.

Mit dem Schweinefett stimmen in der Zusammensetzung eine Anzahl von thierischen Fetten mehr oder minder überein, welche früher und zum Theil auch jetzt noch in der Volksmedicin zur Anwendung gelangen, z. B. Bärenfett, Schmelzpunkt 20 bis 30° C.; Menschenfett, Schmelzpunkt 20 bis 25° C.; Pferdefett, Schmelzpunkt 28 bis 32° C.; Hundefett, Schmelzpunkt 20 bis 25° C.; Hasenfett, in dem Geruch an Leinölfirniss erinnernd, Schmelzpunkt 24 bis 27° C.; Wolfsfett, Schmelzpunkt 24 bis 26° C.; Gänsefett, Schmelzpunkt 24 bis 26° C.; Dachsfett, Schmelzpunkt 12 bis 15° C. etc. Die Abweichungen, welche diese Fette bezüglich der Consistenz und des Schmelzpunktes vom Schweinefett zeigen, werden meist durch einen etwas grösseren Gehalt an Trioleïn und vielleicht auch an Trilinoleïn, bedingt. Die kleinen Unterschiede in der Farbe, in dem Geruche und in dem Geschmacke rühren meist von kleinen Beimengungen anderer Glyceride her.

Klauenfett, *Oleum pedum tauri*, Klauenöl, welches aus frischen Ochsen- oder Hammelklauen durch Ausschmelzen in gelinder Wärme oder durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird, ist ein weissliches oder blassgelbes, geruch- und geschmackloses Oel. Dasselbe scheidet selbst in der Kälte nur wenig feste Fette ab, verdickt sich sehr langsam und zeigt geringe Neigung zum Ranzigwerden. Wegen dieser Eigenschaften dient es zu cosmetischen Zwecken, sowie zum Schmieren von Uhren und feineren Maschinen.

Von etwas festerer Consistenz als das Klauenöl ist das ebenfalls zum Schmieren von Maschinen verwendete Knochenöl, welches aus den Knochen durch Auskochen mit Wasser oder durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff gewonnen wird.

Leberthran.

Syn.: *Oleum jecoris aselli.*

Der arzneilich angewendete Leberthran ist das flüssige Fett der Leber des Dorsches, *Gadus Morrhua L.*, welcher in ungeheurer Anzahl die Tiefen

der nordischen Meere bewohnt und zur Laichzeit die Küsten der Lofodeninseln, Norwegens, New-Foundlands etc. besucht. Je nach der grösseren oder geringeren Sorgfalt und der höheren oder niederen Temperatur, welche bei der Gewinnung des Leberthrans angewendet wird, ist die Farbe und die Beschaffenheit desselben eine verschiedene.

Der beste oder hellblanke, nur schwach gelblich gefärbte Leberthran wird aus frischen, gesunden, zuvor mit Wasser gewaschenen und alsdann zerquetschten Lebern gewonnen, indem man letztere im Dampfbade auf etwa 50° C., zweckmässig in einer Kohlensäureatmosphäre, erwärmt. Nach Abscheidung dieser besten Leberthransorte werden durch allmäliges stärkeres Erwärmen und durch Auspressen dunkler gefärbte Sorten producirt, welche, entsprechend der Farbe, als gelbbrauner, braungelber und brauner Leberthran in den Handel kommen. Die schlechtesten, dunkelbraunen, übelriechenden Sorten werden durch Auskochen der Leberrückstände mit Wasser oder durch directes Ausschmelzen der bereits in Fäulniss übergegangenen Lebern gewonnen.

Zum arzneilichen Gebrauche dient nur der gelblich, gelb oder gelblichbraun gefärbte Leberthran, welcher vor dem Versand durch Absetzenlassen geklärt und durch Auskrystallisiren in der Kälte von einem Theile des in demselben enthaltenen Tristearins und Tripalmitins befreit wird. Die dunkel gefärbten Thransorten dienen zur Herstellung von Schmierseife, zum Einfetten des Leders, sowie in der Sämischgerberei.

Der Medicinalleberthran ist eine klare, mehr oder minder gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit von schwachem Fischgeruche und Geschmacke, sowie sehr schwach saurer Reaction. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,922 bis 0,928. Der vorwiegende Bestandtheil des officinellen Leberthranes ist Trioleïn (etwa 70 Proc.); ausserdem enthält derselbe noch etwa 25 Proc. Tripalmitin, wenig Tristearin, sowie sehr geringe Mengen der Glyceride der Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Gadinsäure (?), Caprinsäure, Asellinsäure: $C^{17}H^{32}O^2$, Jecorinsäure: $C^{18}H^{32}O^2$, etc. Die schwach saure Reaction des Leberthranes rührt von Spuren freier Fettsäuren: Stearin-, Palmitin- und Oelsäure her. Spuren von Gallenfarbstoffen und von Gallensäuren, wie bisweilen angenommen wird, sind in dem Leberthrane nicht vorhanden, dagegen enthält derselbe wechselnde Mengen von Cholesterin (0,3 bis 0,6 Proc.), sowie geringe Mengen eigenthümlicher, durch Schwefelsäure sich blau färbender Farbstoffe: Lipochrome. Endlich enthält derselbe Spuren von Jod (0,0002 bis 0,0003 Proc.), Brom, Chlor, Phosphor und Schwefel, in Gestalt organischer Verbindungen, sowie von Ammoniak und Trimethylamin, Butylamin, Amylamin, Hexylamin, Asellin: $C^{25}H^{34}N^4$, Morrhuin: $C^{19}H^{27}N^3$, Morrhuinsäure: $C^9H^{13}NO^3$, etc.

Um das Jod in dem Leberthran nachzuweisen und zu bestimmen, verseife man ihn mit Natronlauge, trockne den gebildeten Seifenleim scharf aus, verkohle ihn in einem kleinen eisernen Tiegel, unter Vermeidung von starker Glühhitze, und extrahire alsdann das gebildete Jodnatrium mit Alkohol.

Mischt man 1 bis 2 ccm Leberthran mit einem bis zwei Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine schön violettrothe Farbe an, die jedoch allmälig in ein schmutziges Rothbraun übergeht. Löst man einen Tropfen Leberthran in 20 Tropfen Chloroform und fügt dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so färbt sich das Gemisch beim Schütteln zunächst violettblau, dann purpurfarben, braunroth und schliesslich tiefbraun (Lipochrom- und Cholesterinreaction). Ein bis zwei Tropfen rauchender Salpetersäure rufen eine rothe, bald blasser werdende Färbung hervor, wenn sie mit 1 bis 2 ccm Leberthran gemischt werden. Dieselbe Reaction

tritt ein beim Mischen von 5 Thln. Leberthran mit 1 Thl. eines erkalteten Gemisches gleicher Theile concentrirter reiner Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser. Besprengt man mittelst eines Glasstabes eine mit Leberthran getränkte Scheibe Filtrirpapier mit rauchender Salpetersäure, so macht sich an den besprengten Stellen eine schön rothe Färbung bemerkbar.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Leberthrans ergiebt sich zunächst durch die Farbe, den Geruch, den milden Geschmack, die sehr schwach saure Reaction, welche der damit geschüttelte, verdünnte Alkohol zeigt [gute Leberthransorten enthalten nur 0,3 bis 0,5 Proc. freie Säure, als Oelsäure berechnet (vergl. S. 600], und das specif. Gewicht: 0,922 bis 0,928 bei 15^0 C. Auf 0^0 abgekühlt, scheide er keine festen Fette aus, sondern bleibe vollkommen klar.

Zum Nachweise grösserer Mengen von Rüböl, Sesamöl, Baumwollensamenöl etc. kann die Elaïdinprobe (vergl. Olivenöl) dienen, indem reiner Leberthran hierbei, selbst nach längerer Zeit, flüssig und durchsichtig bleibt, während jene Beimengungen allmälig festes Elaïdin ausscheiden und hierdurch die Fettschicht dickflüssig und undurchsichtig machen. Die Hübl'sche Jodzahl schwankt bei Medicinalleberthran zwischen 132 und 144.

Zur Prüfung auf fremde Thransorten verfährt man nach Kremel in folgender Weise: Zu 10 bis 15 Tropfen des zu untersuchenden Leberthrans, welche sich auf einem Uhrglase befinden, lässt man von der Seite drei bis fünf Tropfen rauchender Salpetersäure (specif. Gewicht 1,50) zufliessen. Aechter Leberthran färbt sich an der Einlaufstelle roth, beim Umrühren feurig rosenroth; letztere Färbung geht jedoch bald in Citronengelb über. Sejfischthran zeigt an der Einflussstelle der Salpetersäure intensiv blaue, beim Umrühren braune Färbung. Ebenso verhält sich der japanische Thran, nur treten neben den blauen Streifen auch manchmal rothe auf. Robbenthran färbt sich anfänglich gar nicht und wird erst nach längerer Zeit braun gefärbt.

Mittelst dieser Reactionen lassen sich Beimengungen bis zu 25 Proc. herab von obigen Thranen im ächten Dorschleberthran noch erkennen.

Eisenhaltiger Leberthran, *Oleum jecoris aselli ferratum*, wird durch Auflösen von 1 Thl. ölsauren Eisens oder Eisenseife (s. dort) in 100 Thln. gelinde erwärmten Leberthrans bereitet. Auch durch Erwärmen von 1 Thl. lufttrockenen benzoësauren Eisens mit 100 Thln. Leberthran lässt sich dieses wenig haltbare Präparat darstellen.

Lipanin wird ein Gemisch aus 94 Thln. Olivenöl und 6 Thln. freier Oelsäure genannt, welches als Ersatz für Leberthran empfohlen wurde.

Morrhuol soll nach Chapoteau der wirksame Bestandtheil des Leberthrans sein, welcher nach Entfernung der indifferenten fetten Oele verbleibt. Dasselbe ist ein bitterer, aromatischer, theilweise krystallinischer Körper, welcher in Dosen von 0,2 g gereicht wird.

Zur Darstellung dieses Morrhuols wird Leberthran mit Alkohol von 90 Proc. extrahirt und hierauf die filtrirte alkoholische Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Als Rückstand verbleibt hierbei das sogenannte Morrhuol als ein scharf und bitter schmeckendes, unangenehm riechendes Oel, welches bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil krystallinisch erstarrt. Dasselbe soll die wirksamen Bestandtheile des Leberthrans, namentlich Phosphor-, Jod- und Bromverbindungen, enthalten. Brauner Leberthran soll 4,5 bis 6 Proc., heller Leberthran 2,5 bis 3 Proc. und weisser Leberthran 1,5 bis 2 Proc. dieses Morrhuols liefern. Des unangenehmen Geruches und Geschmackes wegen wird das Morrhuol in Kapseln à 0,2 g abgegeben, deren jede rund 5 g Leberthran entsprechen soll.

Gewöhnlicher Thran. Nicht zu verwechseln mit dem Leberthran ist der **Fischthran** oder **gewöhnliche Thran**, *Oleum piscium*, *Oleum ceti*, welcher durch Ausschmelzen des Speckes der Haifische, der Wallfische, der Pottfische, der Delphine, der Wallrosse, der Seehunde und anderer Seesäugethiere gewonnen und zu den gleichen Zwecken, wie der braune Leberthran verwendet wird. Derselbe besteht aus Trioleïn, Tripalmitin und Tristearin, sowie kleinen Mengen der Glyceride der Valeriansäure und anderer flüchtiger Fettsäuren. Der Fischthran ist eine braune, unangenehm ranzig riechende und schmeckende Flüssigkeit, die bei 17^0 C. ein specif. Gewicht von 0,920 bis 0,930 besitzt. Bei 0^0 scheidet er beträchtliche Mengen fester Glyceride ab. Er zeigt nicht die für den Leberthran charakteristischen Reactionen.

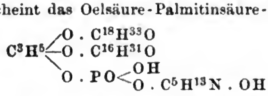
Prüfung. Die Prüfung der Thrane erstreckt sich auf die Farbe, den Geruch, das specifische Gewicht und den Säuregehalt (s. S. 614). Zum Nachweis von Harzöl oder Paraffinöl verseife man 5 bis 10 g Thran mit alkoholischer Kalilauge, verjage den Alkohol und löse den Rückstand in heissem Wasser. Reiner Thran giebt eine klare, harzöl- oder paraffinölhaltiger Thran eine trübe, jene unverseifbaren Oele ausscheidende Seifenlösung (vergl. auch Olivenöl). Die Hübl'sche Jodzahl der Fischthrane (Robben- und Sejfischthran) beträgt im Mittel 127. Die Jodzahlen des Delphinthrans, Meerschweinthrans etc. sind wesentlich niedriger als obige.

Eieröl, *Oleum ovorum*. Zur Darstellung des Eieröls wird das Eigelb zunächst so lange im Wasserbade erhitzt, bis es sich in eine bröcklige Masse verwandelt hat. Letztere wird alsdann, eingehüllt in Leinwand, durch Pressen zwischen erwärmten Platten von Oel befreit und dieses, nach dem Absetzen an einem mässig warmen Orte, filtrirt. Auch durch Extrahiren des im Dampfbade erhitzten und zerkleinerten Eigelbs mit dem zwei- bis dreifachen Volum Aether und Verjagen des Aethers aus dem filtrirten Extracte durch Verdampfen oder Abdestilliren lässt sich das Eieröl bereiten.

Das Eieröl ist ein gelbes oder röthlichgelbes, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges fettes Oel, welches unterhalb 10^0 C. zu einer salbenartigen Masse erstarrt. Die Hauptmasse des Eieröls besteht aus Trioleïn mit wechselnden Mengen von Tripalmitin und Tristearin. Ausserdem enthält dasselbe kleine Mengen von gelben Farbstoffen, von Cholesterin (s. dort), von Glycerinphosphorsäure (s. S. 572), von Lecithin und vielleicht auch von Cerebrin und anderen Stoffen.

Lecithin. Als Lecithine bezeichnet man fettartige Substanzen von chemisch ähnlichen Eigenschaften, welche im Gehirn, in den Nerven, in den Blutkörperchen, im Eigelb und besonders sehr verbreitet im Pflanzenreiche vorkommen. Mit Säuren oder mit Basen gekocht, zerfallen die Lecithine in Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure), in Glycerinphosphorsäure: $C^3H^5 \begin{cases} O \,.\, H^2PO^3 \\ (OH)^2 \end{cases}$, und in Cholin: $C^5H^{15}NO^2$ (s. dort).

Das am häufigsten, namentlich im Pflanzensamen (0,5 bis 2 Proc.), vorkommende Lecithin scheint das Oelsäure-Palmitinsäure-Lecithin:



zu sein. Das Lecithin bildet eine wachsähnliche, in Alkohol, Aether und in viel Wasser lösliche Masse, welche sich mit Basen und mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt.

Zur quantitativen Bestimmung der Lecithine in den Pflanzensamen, pflegt man 15 bis 20 g des fein gepulverten und zuvor getrockneten Materiales 20 Mal, je 10 Minuten lang, am Rückflusskühler mit Methylalkohol auszukochen, die einzelnen Auszüge heiss abzufiltriren, den Methylalkohol dann von den vereinigten Auszügen abzudestilliren und den Rückstand mit Soda und Salpeter (s. S. 14) zu schmelzen. In dieser Schmelze wird hierauf der Gehalt an Phosphorsäure mittelst der Molybdänmethode (s. I. anorg. Thl. S. 339) ermittelt und hieraus schliesslich die Menge des Lecithins berechnet (P^2O^5: 2 $C^{42}H^{84}NPO^9$).

Pflanzliche Fette.

Cacaoöl.

Syn.: *Oleum cacao*, *Butyrum cacao*, Cacaobutter, Cacaotalg.

Das Cacaoöl findet sich in einer Quantität von etwa 50 Proc. in den Cotyledonen der Cacaosamen, den Samen von *Theobroma cacao*, vor.

Um dasselbe zu gewinnen, zerreibt man die durch Rösten von den Schalen befreiten Cacaosamen in einem auf 70 bis 80° C. erwärmten eisernen Mörser zu einer gleichmässigen, breiartigen Masse, fügt dieser alsdann ein Zehntel ihres Gewichtes heissen Wassers zu und presst sie hierauf in einem dichten leinenen Tuche zwischen erwärmten Platten. Das so gewonnene Cacaoöl ist, nach dem Absetzen in der Wärme, durch ein trockenes Filter bei etwa 40° zu filtriren. Das Cacaoöl bildet eine gelblichweisse, harte Masse, welche in dem Geruche und in geringem Maasse auch in dem Geschmacke an den Cacao erinnert. Dasselbe schmilzt bei 33,5° C. und besitzt ein specifisches Gewicht bei 15° C. von 0,960 bis 0,970, bei 100° C. 0,890 bis 0,892 (Wasser von 100° C. = 1) oder 0,857 bis 0,859 (Wasser von 15° C. = 1). Bei 10 bis 12° ist es so spröde, dass es beim Daraufschlagen zerspringt. Das Cacaoöl löst sich in 3 Thln. Aether, etwa 100 Thln. absoluten Alkohols und in 2 Thln. Petroleumbenzin vollständig auf; aus letzterer Lösung scheidet es sich jedoch beim Stehen grösstentheils wieder aus.

Ausser Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure enthält das Cacaoöl auch Glyceride der Laurinsäure und Arachinsäure; das Glycerid einer Säure von hohem Kohlenstoffgehalte, der Theobromasäure: $C^{64}H^{128}O^2$, ist in dem Cacaoöl nach Traub und Graf nicht vorhanden. Glyceride flüchtiger Fettsäuren (der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure) sind in dem Cacaoöl nur in sehr geringer Menge enthalten, und mag hiermit wohl die grosse Haltbarkeit und geringe Neigung desselben zum Ranzigwerden zusammenhängen, der es seine Anwendung zur Herstellung von Suppositorien, feinen Salben, Pomaden etc. verdankt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Cacaoöles charakterisirt sich durch die Farbe, die feste Consistenz, den milden, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack, sowie durch den Schmelzpunkt: 31 bis 33,5° C. (über dessen Bestimmung s. unter Wachs). Es löse sich in 3 Thln. Aether und scheide diese Lösung, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt, bei 11 bis 12° C. Nichts aus — Talg etc. —. 1 g frischen Cacaoöls erfordert zur Neutralisation (siehe S. 600 u. 629) nur 0,1 bis 0,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge. Die Hübl'sche Jodzahl des Cacaoöles beträgt 30 bis 36.

Bestimmung des Cacaoöles in der Cacaomasse und in der Chocolade. Die Qualität und die Quantität des in der Cacaomasse etc. enthaltenen Fettes giebt unter Umständen ein Mittel an die Hand, eine Verfäl-

schung derselben mit Talg oder anderen fremden Fetten zu entdecken. Zu diesem Zwecke extrahire man 5 g gepulverter Cacaomasse oder Chocolade (genau gewogen) im Soxhlet'schen Extractionsapparate (s. Milch) drei bis vier Stunden lang mit Aether, destillire von dem Auszuge den Aether ab, trockne den Rückstand bei 100° und wäge ihn nach dem Erkalten. Gute Cacaomasse enthält 48 bis 50 Proc., gute Chocolade, aus gleichen Theilen Cacaomasse und Zucker bestehend, 23 bis 25 Proc., sogenannte entölte Cacaomasse 20 bis 25 Proc. Cacaoöl, welches die im Vorstehenden angegebenen Eigenschaften besitzt. Beimengungen von Talg, Fett etc. würden letztere mehr oder minder modificiren. Ueber die Prüfung des auf diese Weise gewonnenen Cacaoöles auf Sesamöl vergl. Olivenöl.

Muskatnussöl.

Syn.: *Oleum myristicae*, *Oleum nucistae expressum*, *Butyrum nucistae*, Muskatbutter.

Das Muskatnussöl kommt in einer Menge von etwa 25 bis 30 Proc. in den Muskatnüssen, den Samen von *Myristica fragrans* (*M. moschata*), vor und wird aus denselben theils in Ostindien und auf den Bandainseln, theils in Deutschland durch Auspressen, unter Anwendung von Wärme und von starkem Druck, gewonnen. Das im Vaterlande der Muskatnuss gewonnene Muskatöl kommt in länglichen, viereckigen Stücken, die in Bast oder Pisangblätter eingewickelt sind, in den Handel. Das Muskatnussöl bildet eine orangerothe oder rothbraune, gelblichweiss oder roth marmorirte Masse von der Consistenz etwa des Talges. Es besitzt den Geruch und den Geschmack der Muskatnüsse. Es schmilzt bei 40 bis 50° C. und besitzt ein specif. Gewicht von etwa 0,995, bei 15° C.

Den Hauptbestandtheil des Muskatnussöles macht das Glycerid der Myristinsäure (s. S. 595) aus; ausserdem enthält es freie Myristinsäure, Glycerinäther der Palmitinsäure und Oelsäure, etwa 6 Proc. ätherisches Oel, sowie wechselnde Mengen eines rothbraunen, in Alkohol löslichen Farbstoffes. Der nach dem Erkalten filtrirte alkoholische Auszug des Muskatnussöles (1:10) färbt sich auf Zusatz von Ammoniak stark rothgelb, auf Zusatz von Eisenchlorid grünbraun. Wird das Muskatnussöl mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so färbt sich letztere schön roth.

Das Muskatnussöl findet gemengt mit Wachs und Provenceröl als *Ceratum myristicae* arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Muskatnussöles ergiebt sich ausser durch das Aeussere, den Geruch und den Schmelzpunkt: 40 bis 50° C., durch die vollständige Löslichkeit in 4 Thln. Aether. Muskatnussöl liefert nach dem Verfahren von Hübl (s. Wachs) als Säurezahl 17,2 bis 22,8, als Aetherzahl 153,3 bis 161, als Hübl'sche Jodzahl 40 bis 52 (E. Dieterich).

Die Kerne von *Myristica fatua*, die langen Muskatnüsse, liefern ein Fett, welches dem aus den echten Muskatnüssen gewonnenen gleicht. Auch das aus den Früchten von *Myristica officinalis s. bicuhyba* gewonnene Bicuhybafett oder der Becuibabalsam ist der Muskatbutter ähnlich. Dasselbe gilt von dem aus den Früchten von *Myristica otoba* dargestellten Otobafett. Das Bicuhybafett schmilzt bei 43° C.; es besteht im Wesentlichen aus den Glyceriden der Myristinsäure und Oelsäure; in geringer Menge enthält es Harze, freie Myristinsäure und wenig ätherischen Oeles.

Das Fett von *Myristica surinamensis* schmilzt bei 47° C.; es enthält als wesentliche Bestandtheile Myristicin, freie Myristicinsäure und kleine Mengen

amorpher Substanzen; es besitzt nur einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch.

J a p a n t a l g.

Syn.: *Cera japonica*, japanisches Wachs, vegetabilisches Wachs.

Der Japantalg wird durch Auskochen und Auspressen der harten Früchte des in Japan heimischen Wachsbaumes *Rhus succedana* und *Rhus vernicifera* zunächst als eine bläulichgrüne Masse gewonnen, welche durch Behandlung mit verdünnter Aetzlauge und durch Bleichen an der Sonne alsdann entfärbt wird. Derselbe kommt gewöhnlich in gelblichweissen, planconvexen, runden, 10 bis 15 cm im Durchmesser haltenden, spröden Kuchen im Handel vor, welche mit einem zarten, weissen Reife bedeckt sind. Der Japantalg besitzt einen schwachen, wachsartigen Geruch und meist einen etwas ranzigen Geschmack. Er schmilzt bei 52 bis 55° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 0,980 bis 1,007 bei 15° C. Gelagerter Japantalg hat ein etwas höheres specifisches Gewicht, als frisch geschmolzener. Derselbe besteht nahezu aus reinem Tripalmitin (s. S. 595), dem geringe Mengen von Glyceriden anderer Säuren beigemengt sind.

Aetzlauge verseift den Japantalg mit grosser Leichtigkeit; gesättigte Borax- und Sodalösungen, sowie Salmiakgeist liefern unter theilweiser Verseifung gallert- oder emulsionsartige Mischungen, wenn sie damit gekocht oder während einiger Stunden damit im Wasserbade erwärmt werden.

Der Japantalg findet an Stelle von Bienenwachs Verwendung.

Von *Rhus chinensis*, einer in China heimischen Sumachart, scheint der nämliche Talg gewonnen zu werden.

Der Myricatalg oder das Myrtenwachs wird durch Auskochen der Beeren der in Nord-Amerika heimischen *Myrica cerifera*, sowie andere Myricaarten als eine blassgrüne, spröde, gewürzhaft riechende und schmeckende Masse gewonnen. Derselbe schmilzt bei 47 bis 49° C. und besitzt ein specif. Gewicht von 1,00 bis 1,01. Der Myricatalg besteht zu vier Fünfteln aus freier Palmitinsäure und wenig Laurinsäure, sowie zu einem Fünftel aus Tripalmitin (Moore). Nach G. Schneider enthält der Myricatalg 70 Proc. Tripalmitin, 8 Proc. Trimyristicin, 8 Proc. Trilaurin, 4 Proc. freier Laurinsäure, 0,4 Proc. eines bei 72° C. schmelzenden Lactons $C^{56}H^{110}O^2$, 0,1 Proc. eines bei 65° C. schmelzenden Lactons $C^{36}H^{70}O^2$, sowie Spuren von Isocholesterin und Wachsalkoholen.

Der Pineytalg oder Vateriatalg, das Fett der Beeren von *Vateria indica*, eines auf Malacca wachsenden Baumes, besteht nach G. Dal Sie aus einem Gemenge von 75 Proc. Palmitinsäure und 22,8 Proc. Oelsäure. Glycerin und Glyceride sind nicht in demselben vorhanden. Er schmilzt bei 38 bis 40° C. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,915.

Der Mafurratalg wird aus den Samen einer in Mozambique heimischen Pflanze gewonnen. Er bildet eine gelbliche, ähnlich wie Cacaobutter riechende, schwieriger als Rindertalg schmelzende Masse, welche aus Tripalmitin und Trioleïn besteht.

Rambutantalg wird auf Malacca und den Sundainseln aus den Früchten von *Nephelium lappaceum* als eine bei 65° C. schmelzende Masse gewonnen. Derselbe enthält neben wenig Trioleïn fast nur Triarachin, das Glycerid der Arachinsäure.

Tinkawantalg (Borneotalg) ist das Fett mehrerer, in Ostindien heimischer Hopeaarten. Derselbe enthält 20 Proc. Trioleïn, 79 Proc. Tristearin und wenig Tripalmitin. Er fängt bei 35° C. an zu schmelzen und ist bei 42° C. flüssig.

Virolatalg, durch Auskochen der Früchte des in Westindien heimischen Baumes *Myristica sebifera* gewonnen, ist ein gelbliches, bei 45 bis 50° C. schmelzendes Fett vom specif. Gewicht 0,995 bei 15° C. Der Virolatalg besteht aus Myristicin, Trioleïn und freien Fettsäuren.

Das **Talgbaumfett** wird besonders in China aus den zerkleinerten und erwärmten Samen von *Stillingia sebifera* gewonnen. Es ist ein grünlichweisses oder weisses, talgartiges, bei 37 bis 44° C. schmelzendes Fett vom specif. Gewicht 0,915 bis 0,918 bei 15° C. Dasselbe enthält Tripalmitin und Trioleïn.

Vegetabilischer Talg (**Goabutter**, **Kokumöl**) ist das Fett der Früchte von *Brindonica indica*, welches in Südamerika und in Ostindien gewonnen wird. Ein weisses oder graugelbes, bei 42 bis 45° C. schmelzendes Fett, welches die Glyceride der Stearinsäure, Myristinsäure und Oelsäure, sowie freie Fettsäuren enthält.

Dikafett, der Samen von *Mangifera gabonensis*, eines westafrikanischen Baumes, schmilzt bei 32 bis 34° C. Enthält Glyceride der Laurinsäure und Myristicinsäure.

Seifenbaumfett, der Samen von *Sapindus laurifolius*, eines in Indien und Westindien heimischen Baumes, ist salbenartig. Die gleiche Consistenz besitzt das in Brasilien, Guyana etc. aus den Samen von *Carapa guianensis* gewonnene **Carapafett**.

Vorstehende Pflanzenfette, besonders Myrica-, Piney-, Mafurra-, Virolatalg, sowie das Talgbaumfett und der vegetabilische Talg, deren chemische Kenntniss noch viel zu wünschen übrig lässt, dienen zur Fabrikation von Kerzen und Seifen.

Das **Cocosfett** oder das **Cocosnussöl**, *Oleum cocois*, wird durch Auspressen oder Auskochen der Samenkerne der in den Tropen heimischen Cocospalme, *Cocos nucifera*, und zwar theilweise an Ort und Stelle, theilweise in Europa (Copra), gewonnen. Dasselbe bildet eine weisse, salbenartige Masse, welche im frischen Zustande einen angenehmen Geruch besitzt, jedoch bei der Aufbewahrung leicht ranzig wird. Es schmilzt bei 25 bis 30° C. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 0,925 bis 0,928; bei 100° C. 0,865 bis 0,870 (Wasser von 15° C. = 1) oder 0,903 bis 0,907 (Wasser von 15° C. = 1). Das Cocosfett besteht aus den Glyceriden der Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure und Capronsäure. Es wird leicht ranzig. Die Verseifungszahl des Cocosfettes beträgt 255 bis 265; die Reichert'sche Zahl 6 bis 7,5; die Hübl'sche Jodzahl 8,5 bis 9,5.

Das Cocosfett findet besonders zur Darstellung von Seifen und von Cocosnussbutter Verwendung.

Als **Cocosnussbutter** wird ein aus dem Cocosfett dargestelltes Speisefett verwendet. Letzteres besitzt hart-schmalzartige Consistenz und zeigt milden Geschmack und Geruch. Die Bereitung derselben aus dem Cocosfett wird geheim gehalten. Die Cocosnussbutter enthält nur Spuren von Wasser und Mineralbestandtheilen. Sie besitze keinen ranzigen Geruch und Geschmack.

Das **Palmfett**, *Oleum palmae*, wird durch Auskochen und Auspressen der Früchte: **Palmöl**, und der Samenkerne: **Palmkernöl**, einer in Guinea heimischen Palme, *Elaëis guineensis*, gewonnen. Im frischen Zustande ist es eine orangegelbe, salbenartige Masse von mildem Geschmacke und angenehm veilchenartigem Geruche. Frisch schmilzt es bei 27 bis 30° C.; im ranzigen Zustande, in welchen es sehr bald übergeht, schmilzt es zwischen 30 und 40° C. Dasselbe enthält als wesentlichsten Bestandtheil Tripalmitin (s. S. 595), ferner finden sich darin Trioleïn, freie Palmitinsäure, freie Oelsäure, Glycerin, die Glyceride der Myristin-, Laurin-, Caprin-, Capryl- und Capronsäure, sowie (im Palmöl) ein rothgelber, durch Erhitzen auf 240° zerstört werdender Farbstoff.

Das Palmfett dient als Material zur Seifengewinnung.

Zu den pflanzlichen Fetten gehören ferner die Talgarten, welche aus den Samen verschiedener, in Afrika und Ostindien heimischer Bassiaarten, wie *Bassia Parkii*, *B. butyracea*, *B. latifolia*, *B. longifolia* etc. gewonnen werden. Es sind dies die als Galam-, Bambuc-, Shea-, Ilipe-, Mahwah-, Bambarabutter, ferner die als Bassiaöl bezeichneten, zum Theil technisch verwendeten Pflanzenfette. Dieselben schmelzen gegen 30° C. und bestehen im Wesentlichen aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure in wechselnden Mengenverhältnissen.

Lorbeerfett.

Syn.: *Oleum Lauri expressum*, *Oleum laurinum*, Lorbeeröl, Loröl.

Das Lorbeerfett wird durch Auspressen der erwärmten Früchte von *Laurus nobilis*, namentlich in Norditalien und in Griechenland, gewonnen. Es bildet ein salbenartiges, körniges, grünes Fett von stark aromatischem Geruche und bitterem, balsamischem Geschmacke. Dasselbe enthält als Hauptbestandtheil das Glycerid der Laurinsäure, das Laurostearin oder Laurin (siehe S. 595); ferner finden sich darin Trioleïn, ätherisches Oel, Lorbeercampher: $C^{22}H^{30}O^{3}$, und Chlorophyll.

Das Lorbeeröl dient als äusserliches Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Lorbeeröls ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die Farbe, den Geruch und den Geschmack. Beim Schütteln mit Wasser gebe es an dieses keinen Farbstoff ab, ebenso werde es beim Vermischen mit Salmiakgeist nicht merklich in der Farbe verändert: Kupfer, Curcuma —. In Aether löse es sich vollständig auf, ohne dass sich ein gelbliches oder blaues Pulver abscheidet: Curcuma, Indigo —.

Das sogenannte künstliche Lorbeeröl, welches durch Digestion grüner Pflanzentheile und gepulverter Lorbeeren mit einem Gemische aus Talg, Baumöl und Fett dargestellt wird, zeigt andere Consistenz, andere Farbe und anderen Geruch und Geschmack, als das echte Lorbeeröl.

Flüssige Pflanzenfette, fette Oele.

Als fette Oele bezeichnet man diejenigen Fette, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Nach ihrer chemischen Natur und besonders nach ihrem Verhalten an der Luft theilt man dieselben ein in nicht trocknende und in trocknende oder verharzende fette Oele (vergl. S. 598). Die nicht trocknenden fetten Oele enthalten im Wesentlichen Trioleïn, neben kleinen Mengen von Tristearin und Tripalmitin; die trocknenden oder verharzenden Oele bestehen dagegen der Hauptmasse nach aus den Glyceriden wasserstoffärmerer Säuren, wie z. B. der Linolsäure, der Linolensäure, der Ricinusölsäure etc., die sich an der Luft leicht oxydiren und in Folge dessen erhärten.

Die fetten Oele pflanzlichen Ursprungs scheinen sämmtlich, Olivenöl ausgenommen, kleine Mengen von Phytosterin: $C^{26}H^{44}O + H^{2}O$ (siehe dort) zu enthalten.

Allgemeine Untersuchungsmethoden der fetten Oele.

Bei der Prüfung der fetten Oele pflegt man, abgesehen von den speciellen, bei den einzelnen Oelen erörterten Reactionen, folgende Merkmale ins Auge zu fassen: Aeusseres, Farbe, Geruch, Geschmack, specifisches Gewicht, Temperatur der beginnenden Erstarrung, Schmelz- und Erstarrungspunkt der daraus abgeschiedenen freien Fettsäuren, Säuregehalt (s. Olivenöl), Gehalt an Harzöl und Paraffinöl (s. Olivenöl) und Gehalt an freien Mineralsäuren (s. S. 603).

Sehr gute Anhaltspunkte für die Reinheit der fetten Oele liefert in vielen Fällen die Bestimmung der „Jodzahl" nach dem Verfahren von Hübl.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf die fetten Oele ein, dagegen werden die in denselben enthaltenen ungesättigten Säuren und deren Glyceride sehr leicht in Chlorjodadditionsproducte verwandelt, wenn man auf die Oele eine alkoholische Lösung von Jod und Quecksilberchlorid einwirken lässt. Die Jodmenge, welche hierbei die verschiedenen fetten Oele addiren, ist in Rücksicht auf ihre verschiedene Zusammensetzung eine sehr verschiedene, indem die eigentlichen Fettsäuren, bezüglich deren Glyceride, kein Jod, die Glieder der Oelsäurereihe 2 Atome, die Glieder der Sorbinsäurereihe (Linolsäure etc.) 4 Atome Jod durch Addition aufzunehmen im Stande sind. Je nach dem Mischungsverhältniss, in welchem diese Säuren als Glyceride in den einzelnen fetten Oelen enthalten sind, wird naturgemäss die von denselben aufnehmbare Jodmenge eine verschiedene sein. Da diese Mischungsverhältnisse jedoch in ein und demselben Oele ziemlich constant sind, so ist auch die von ein und demselben Oele, z. B. vom Mandelöle oder vom Olivenöle aufgenommene Jodmenge, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, eine constante. Die „Jodzahl" kann daher zur Identificirung und zur Controle der Reinheit eines Oeles in vielen Fällen Verwendung finden.

Zur Ausführung dieser Bestimmungen sind an Lösungen erforderlich:

1. Eine Lösung von 25 g Jod in 500 ccm Alkohol von 95 Proc.

2. Eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm Alkohol von 95 Proc. Beide Lösungen sind gesondert aufzubewahren, erst vor dem Gebrauche zu gleichen Volumen in erforderlicher Menge zu mischen und ist dann der Titer an Jod, nach 12- bis 24stündigem Stehen des gut verschlossen aufzubewahrenden Gemisches, unter den nachstehenden, bei der Prüfung des betreffenden Oeles einzuhaltenden Bedingungen gegen $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (in 25 ccm der Jodmischung) festzustellen.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man von trocknenden Oelen und Thranen 0,2 bis 0,25 g, von nicht trocknenden Oelen 0,3 bis 0,4 g *), von festen Fetten 0,8 bis 1 g (je genau gewogen) in einen verschliessbaren Erlenmeyer'schen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt, löst die gewogene Oelmenge in 10 ccm reinen Chloroforms und fügt 25 ccm (bei trocknenden Oelen 40 bis 60 ccm, s. unten) der gemischten Jodlösung zu. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht klar sein, so ist noch etwas Chloroform zuzusetzen. Tritt

*) Das Abwägen der fetten Oele kann in der Weise geschehen, dass man ein breitrandiges Arzneigläschen mit 1 bis 2 g des Oeles genau wägt, hierauf vorsichtig die entsprechende Tropfenzahl herausfallen lässt und den Rest dann von Neuem wägt, oder dass man das Oel direct in einem, etwa 1 cm im Durchmesser haltenden Glasschälchen (letzteres kann leicht auf der Gasflamme aus einem unten geschlossenen Glasrohr geblasen werden) abwägt und dann das Oel mit dem Schälchen in den Kolben einführt.

schon nach kurzer Zeit (10 bis 15 Minuten) nahezu Entfärbung der Mischung ein, so fügt man noch 10 ccm der Jodlösung zu und lässt dann das Liquidum zwei Stunden lang gut verschlossen stehen. Die zugefügte Menge der Jodlösung muss so gross sein, dass die Mischung nach zweistündigem Stehen noch intensiv braun gefärbt ist. Ist letzteres der Fall (anderenfalls sind nochmals 10 bis 20 ccm Jodlösung zuzusetzen und die Mischung abermals zwei Stunden stehen zu lassen), so fügt man der Mischung 15 bis 20 ccm wässeriger Jodkaliumlösung (1 : 10) und 150 ccm Wasser zu und lässt unter tüchtigem Umschwenken so viel $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zufliessen, bis das Chloroform und die wässerige Schicht nur noch wenig gefärbt erscheinen. Sodann setzt man etwas frisch bereiteter, filtrirter Stärkelösung (1 : 100) zu und titrirt unter tüchtigem Umschwenken (tropfenweise) bis zur Entfärbung. Unmittelbar vor oder nach obiger Bestimmung ist der Titer der Jodmischung mit 25 ccm derselben, wie schon oben erwähnt, unter den gleichen Versuchsbedingungen festzustellen.

Die absorbirte Jodmenge ist dann leicht aus der Differenz zwischen der angewendeten und der durch Rücktitration ermittelten Jodmenge zu berechnen. Drückt man alsdann die absorbirte Jodmenge in Procenten der angewendeten Oel- oder Fettmenge aus, so erhält man den als „Jodzahl" bezeichneten Werth.

Beispiel. Angenommen, es seien 0,3 g Olivenöl, 1,1 g Jod als Jodmischung angewendet, durch Rücktitration 0,85 g unabsorbirtes Jod gefunden worden, so würden 1,1 — 0,85 = 0,25 g Jod von den angewendeten 0,3 g Olivenöl gebunden sein. Die ermittelte Jodzahl würde somit 83,3 sein:

$$0,3 : 0,25 = 100 : x; \quad x = 83,3.$$

Jodzahlen der fetten Oele*).

Name des Oeles	Angewendete Menge der Jodmischung	Jodzahl
Bucheckernöl	25 ccm	103 bis 105
Mandelöl	25 „	98 „ 99
Aprikosenkernöl	25 „	99 „ 104
Arachisöl	25 „	92 „ 96
Baumwollensamenöl	25 „	103 „ 106
Sonnenblumenkernöl	25 „	125 „ 129
Leberthran (weisser)	25 „	132 „ 144
„ (gelber)	25 „	132 „ 144
Nussöl	40 „	142 „ 152
Olivenöl (gebleicht)	25 „	77 „ 79
Provenceröl	25 „	81 „ 84
Mohnöl	40 „	140 „ 141
Rüböl	25 „	100 „ 101
Ricinusöl	25 „	84 „ 85
Sesamöl	25 „	105 „ 110
Leinöl	25 „	162
Leinöl	60 „	179 bis 181
Hanföl	40 „	142 „ 152
Kürbiskernöl	25 „	120 „ 122
Knochenöl	25 „	66 „ 70

*) Siehe auch die einzelnen, im Nachstehenden beschriebenen Fette und Oele.

Bei den trocknenden Oelen ist zur Erzielung constanter Werthe ein grösserer Ueberschuss von Jodmischung (40 bis 60 cm) und bei der Rücktitration etwas mehr Jodkaliumlösung (um etwa ausgeschiedenes HgJ^2 wieder zu lösen) anzuwenden. In zweifelhaften Fällen führe man die Bestimmung mit einem notorisch ächten Vergleichsobjecte unter gleichen Versuchsbedingungen aus.

a) Nichttrocknende fette Oele.

Mandelöl.

Oleum Amygdalarum expressum, Oleum Amygdalarum dulcium,
süsses Mandelöl.

Das Mandelöl wird aus den zerstossenen, erwärmten süssen Mandeln, den Kernen von *Amygdalus communis*, die etwa 50 Proc. davon enthalten, durch Auspressen zwischen erwärmten Platten dargestellt. Die bitteren Mandeln liefern das gleiche Oel, wenn sie nur kalt ausgepresst werden; dagegen ist das aus den Kernen der Pfirsichen und Aprikosen gewonnene fette Oel dem Mandelöle zwar sehr ähnlich, jedoch in mancher Beziehung davon verschieden.

Das Mandelöl bildet ein blassgelbes, dickflüssiges, geruchloses Oel von angenehm mildem Geschmacke. Es besteht fast ganz aus Triolein und enthält nur geringe Mengen des Glycerids der Linolsäure (s. S. 632), sowie besonders der Glyceride der festen Fettsäuren. In Folge dessen verdickt es sich erst bei einer Kälte von — 15 bis — 20° C. Sein specif. Gewicht beträgt 0,917 bis 0,918 bei 15° C. Aprikosenkernöl zeigt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,921; Pfirsichkernöl von 0,9215; Kirschkernöl von 0,9285; Pflaumenkernöl von 0,9195. In Aether und Chloroform, in anderen fetten und ätherischen Oelen, ist es leicht löslich; Alkohol nimmt dagegen nur wenig davon auf.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Mandelöles ergiebt sich zunächst durch die blassgelbe Farbe, die dünnflüssige Beschaffenheit, das Flüssigbleiben bei — 10°, die Geruchlosigkeit und den milden, angenehmen, durchaus nicht kratzenden Geschmack. 1 g frischen Mandelöls erfordere zur Neutralisation nur 0,1 bis 0,15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, s. S. 600 u. 629.

Schüttelt man gleiche Volume reinen, frischen Mandelöls und Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4, so entsteht ein weisses, oder gelblichweisses Liniment; altes Mandelöl nimmt hierbei eine röthliche Färbung an; Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl färben sich dabei sofort roth; Sesamöl nimmt zunächst eine schmutzig grüngelbe, allmälig in Roth übergehende Färbung an; Mohnöl und namentlich Wallnussöl*) liefern schön röthlich gefärbte Linimente.

Schüttelt man ferner 5 Thle. reinen Mandelöls mit 1 Thl. eines erkalteten Gemisches aus gleichen Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser, so entsteht ein schwach gelblichweisses Liniment; Aprikosenkernöl und Pfirsichkernöl färben sich unter diesen Bedingungen sofort pfirsichblüthroth, später schmutzig orange; Sesamöl nimmt anfangs eine blass gelbrothe Farbe an, die später in ein schmutziges Orange übergeht; Mohnöl und Nussöl liefern ein röthliches, Kirschkernöl ein rothbraunes, Pflaumenkernöl ein orangefarbenes Liniment.

Bei der Elaïdinprobe (vergl. Olivenöl) liefere das Mandelöl allmälig eine feste, weisse Masse. Man schüttele zu diesem Zwecke 2 ccm Mandelöl kräftig mit einem Gemische aus je 1 ccm rauchender Salpetersäure und Wasser und

*) Reines Wallnussöl liefert hierbei ein schön kirschroth, Haselnussöl ein gelblichweiss gefärbtes Liniment.

stelle hierauf das weissliche Gemisch bei etwa 10° C. längere Zeit bei Seite. Die Jodzahl desselben (s. S. 622) beträgt gewöhnlich 98 bis 99.

Das Mandelöl dient ausser zu arzneilichen und cosmetischen Zwecken zum Schmieren von Uhren und anderen feineren Maschinen.

Als Resorbin wird eine gelblichweisse, weiche Salbenmasse bezeichnet, die durch inniges Mischen von Mandelöl oder anderer Pflanzenfette mit Wasser, unter Zuhülfenahme nicht näher bekannter Bindemittel, hergestellt werden soll.

Olivenöl.

Syn.: *Oleum olivarum*, Baumöl, Provenceröl.

Das Olivenöl wird aus dem Fruchtfleische der reifen Steinfrüchte des in dem südlichen Europa, den Mittelmeerländern und im Oriente heimischen Oelbaumes, *Olea europaea*, welches etwa 50 Proc. davon enthält, gewonnen. Das in dem Samenkerne der Oliven enthaltene, etwa 1 Proc. betragende, fette Oel bleibt bei der Darstellung des Olivenöles unberücksichtigt. Die unreifen Oliven enthalten reichliche Mengen von Mannit, wogegen sich in den reifen Früchten kein Mannit mehr vorfindet.

Zur Darstellung des Olivenöles werden die Oliven meistens zunächst zwischen Mühlsteinen zerquetscht und alsdann mehr oder minder stark ausgepresst. Je nach der Beschaffenheit der Oliven, der Art des Pressens und der grösseren oder geringeren dabei entfalteten Sorgfalt ist die Qualität des gewonnenen Oeles eine sehr verschiedene. Die feinste Sorte des Olivenöles — das sogenannte Jungfernöl — wird besonders in Aix in der Provence durch mässig starkes, kaltes Auspressen der von den Kernen befreiten Oliven dargestellt. Etwas geringere Sorten Olivenöles werden gewonnen durch Auspressen der gequetschten Oliven unter Anwendung von Wärme, oder durch Anrühren des bei dem kalten Pressen verbliebenen Rückstandes mit heissem Wasser und erneutes starkes Auspressen. Die geringsten Olivenölsorten werden aus den durch längeres Liegen in Gährung übergegangenen schlechteren Früchten oder aus den Pressrückständen durch Auskochen mit Wasser, bezüglich durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff erzeugt — *Huile fermentée*, *Huile d'enfer* —.

Zum arzneilichen Gebrauche und als Speiseöl dienen nur die feineren Sorten des Olivenöles, wogegen die geringeren zu technischen Zwecken, wie zur Herstellung von Seife, zum Schmieren von Maschinen, zum Einfetten der Wolle — Lampantöl —, sowie als Tournantöl in der Türkischrothfärberei etc. Verwendung finden.

Das frische, feine Olivenöl bildet ein blassgelbes Liquidum mit einem Stich ins Grünliche. Dasselbe besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch und einen milden, sehr schwach kratzenden Geschmack. Die geringeren Sorten des Olivenöles haben je nach der Art der Darstellung eine gelbe, grüne oder braune Farbe und einen mehr oder minder unangenehmen, ranzigen Geruch und Geschmack.

Die feineren Sorten des Olivenöles enthalten etwa 70 Proc. Trioleïn, etwa 5 Proc. Trilinoleïn (s. S. 632) und etwa 25 Proc. fester, im Wesentlichen aus den Glycerinäthern der Palmitinsäure (Tripalmitin) und der Arachinsäure (Triarachin) bestehender Fette. In den geringeren Sorten sind Tripalmitin und Triarachin in beträchtlicherer Menge vorhanden. Die grünliche Farbe, besonders des geringeren Olivenöles, rührt von einer sehr kleinen Menge gelösten Chlorophylls her. Der Schmelzpunkt der aus dem Olivenöl abgeschiedenen freien Fettsäuren liegt bei 24 bis 28,5° C.

Je nach dem Gehalte an Tripalmitin und Triarachin schwankt sowohl das specifische Gewicht, als auch der Erstarrungspunkt des Olivenöles. Die feinsten Sorten haben bei 17,5° C. ein specif. Gewicht von 0,915 bis 0,916, und beginnen erst unterhalb + 6° C. flockig-krystallinische Massen auszuscheiden, deren Menge bei weiterer Abkühlung zunimmt, bis gegen 0° die ganze Menge zu einer weisslichen, körnigen Masse erstarrt. Die geringeren Olivenölsorten scheiden häufig schon bei + 10° C. und darüber Tripalmitin und Triarachin ab und erstarren meist schon bei wesentlich höherer Temperatur, als dies bei dem feinen Olivenöl der Fall ist. Ihr specif. Gewicht schwankt bei 17,5° zwischen 0,917 und 0,920.

In Alkohol ist das Olivenöl nur sehr wenig löslich, dagegen wird es leicht von Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther etc. aufgenommen.

Prüfung. Das Olivenöl kommt nicht selten in gefälschtem Zustande, d. h. versetzt mit Rüböl, Mohnöl, Baumwollensamenöl, Sesamöl, Sonnenblumenkernöl und anderen billigeren Oelsorten, in den Handel. In den feineren Olivenölsorten wird sich ein grösserer Zusatz von diesen fremden Oelen zum Theil schon durch eine Veränderung der Farbe, des Geruches, des Geschmackes und des specifischen Gewichtes zu erkennen geben; kleine Mengen davon (10 bis 15 Proc.) sind jedoch hierdurch nicht nachweisbar. Noch grösser gestalten sich die Schwierigkeiten bei der Prüfung der geringeren Sorten, bei welchen meist nur ein Vergleich mit den Eigenschaften eines notorisch reinen Oeles der gleichen Qualität Anhaltspunkte für die Reinheit, bezüglich für eine etwaige Verfälschung liefert.

Von den zahlreichen, für die Prüfung des Olivenöles angegebenen Reactionen liefern die im Nachstehenden erörterten noch am meisten Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Werthes der zu prüfenden Sorte. Zunächst ist das Aeussere des zu prüfenden Olivenöles, namentlich der Geruch, der Geschmack, die Farbe und die Consistenz desselben zu beachten.

Um den Geruch des zu prüfenden Oeles richtig wahrzunehmen, verreibe man entweder einige Tropfen desselben auf der inneren Handfläche, oder man erwärme einige Tropfen davon gelinde in einem Porcellanschälchen. In beiden Fällen vergleiche man den auftretenden Geruch mit dem, welchen ein notorisch ächtes Oel der gleichen Qualität unter den nämlichen Bedingungen entwickelt.

Der Geschmack des als Speiseöl und zu arzneilichen Zwecken dienenden Olivenöles sei ein milder, nur sehr wenig kratzender, jedoch durchaus nicht ranziger. Die Farbe der feinsten Olivenölsorten ist, wie oben bereits erwähnt, eine blassgelbe, die der etwas geringeren, aber immer noch als Speiseöl verwendbaren Sorten, eine gelbe. Das gewöhnliche, zur Herstellung von Pflastern dienende, meist etwas ranzig riechende und schmeckende Olivenöl besitze nur eine gelbe oder gelbgrüne Farbe, während die der schlechteren Sorten (*Huile d'enfer* etc.) eine gelbbraune bis braune ist.

Gutes, feines Olivenöl trübt sich bei + 6° C. gar nicht, oder doch nur äusserst wenig in Folge der Ausscheidung einiger Flocken festen Tripalmitins. Diese Ausscheidung ist um so grösser und findet das Erstarren des Olivenöles bei um so höherer Temperatur statt, je höher die Temperatur und je stärker der Druck war, welche bei der Gewinnung desselben zur Anwendung gelangten.

Das specifische Gewicht feinen Olivenöls betrage bei 17,5° C. 0,915 bis 0,917.

In dünner Schicht mehrere Tage der Luft ausgesetzt, erleide das Olivenöl keine Verdickung: trocknende Oele —.

Elaïdinprobe. In ein Reagensglas bringe man je 5 ccm des zu prüfenden Oeles und reiner Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,185, füge einige dünne Kupferdrehspäne (etwa 1 g) zu, schüttle die Masse durch einander und

stelle sie alsdann bei einer Temperatur von etwa 10° C. 12 Stunden bei Seite. Reines Olivenöl erleidet hierbei anfänglich nur eine weissliche Trübung und erstarrt nach 8 bis 12 Stunden vollständig zu einer weisslichen oder gelblichweissen, festen, krümlichen Masse. Bei Gegenwart fremder Oele färbt sich die Oelschicht unter diesen Bedingungen anfänglich röthlich — Sesamöl — oder bräunlich oder grünlich, und zeigt die schliesslich erstarrte Masse auch eine ähnliche Färbung. Bei Gegenwart beträchtlicherer Mengen trocknender Oele findet nur ein theilweises Erstarren der Oelschicht statt, und bleibt dieselbe daher mehr oder minder weich und salbenartig, oder ist von flüssigen, zuweilen gefärbten Oelschichten durchsetzt. Die Gegenwart nicht trocknender fremder Oele lässt sich bei dieser Probe nur durch die auftretenden, von dem ächten Olivenöle mehr oder minder abweichenden Färbungen erkennen, da auch sie unter diesen Bedingungen zu einer festen Masse erstarren. Dieses Erstarren der nicht trocknenden Oele beruht auf einem Uebergange des in denselben als Hauptbestandtheil enthaltenen flüssigen Oelsäureglycerids, des Trioleïns, in das damit isomere, bei gewöhnlicher Temperatur feste Elaïdinsäureglycerid, das Trielaïdin.

Die Elaïdinprobe kann auch in folgender Weise ausgeführt werden: 1. 10 ccm Olivenöl werden in einem Reagensglase mit 1 ccm Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 und 0,4 g Kupferdrehspänen versetzt und die Mischung nach einer halben Minute, zur Absorption der entwickelten rothen Dämpfe, geschüttelt. Kühlt man dann die Mischung auf 10 bis 12° C. ab, so erstarrt dieselbe bei reinem Olivenöle schon nach kurzer Zeit, meist nach einer halben bis einer Stunde, zu einer weisslichen oder gelblichweissen, festen Masse. 2. 10 g Olivenöl werden in einem Reagensglase mit 5 g Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 und einem erbsengrossen Tröpfchen Quecksilber zusammengebracht und alsdann letzteres durch Umschwenken bezw. gelindes Erwärmen gelöst. Hierauf schüttle man die Mischung wiederholt tüchtig durch und stelle sie bei 10 bis 15° C. bei Seite.

3. Schüttelt man fünf Theile reinen Olivenöls mit einem Theile des erkalteten Gemisches gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Wasser, oder mit fünf Theilen eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und Wasser, so entsteht ein weisses Liniment, welches bei + 10° C. allmälig zu einer körnigen, weissen Masse erstarrt (einfachste Form der Elaïdinprobe). Mit einem gleichen Volum Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4 geschüttelt, liefert reines Olivenöl ein blassgrünliches, allmälig blasser werdendes Liniment. Ein Gehalt an Sesamöl macht sich durch eine rothe, ein Gehalt an Baumwollensamenöl allmälig durch eine schmutzig braune Farbe bemerkbar.

Rüböl und andere Cruciferenöle. Das bis zur völligen Geruch- und Geschmacklosigkeit gereinigte Rüböl bildet ein häufiges Verfälschungsmittel, sowohl des Olivenöles, als auch des Mohnöles und anderer fetter Oele. Die Erkennung dieser Verfälschung beruht auf dem Schwefelgehalte der Cruciferenöle. Obschon das reine Rüböl etc. beim kalten Pressen vollkommen schwefelfrei gewonnen wird, so enthält doch das Handelsproduct, welches heiss und unter Zusatz von Wasser gepresst wird, stets etwas schwefelhaltiges Cruciferenöl beigemengt. Zum Nachweise dieses Schwefelgehaltes löse man 1 g bis 2 g des zu prüfenden Oeles in der doppelten Menge Aethers, füge fünf bis zehn Tropfen einer Lösung von einem Theil Silbernitrat in 50 Thln. Alkohol zu und lasse die Mischung einige Zeit in einem verschlossenen Glase stehen. Reines Olivenöl bleibt bei dieser Behandlungsweise unverändert, wogegen bei Anwesenheit eines schwefelhaltigen Oeles nach einiger Zeit eine

dunklere Färbung und allmälig auch eine Abscheidung von Schwefelsilber eintritt (Schneider).

Das Vorhandensein von Cruciferenöl oder anderen schwefelhaltigen Oelen kann auch dadurch im Olivenöl nachgewiesen werden, dass man dasselbe mit alkoholischer Kalilauge in einer Silberschale (oder in einer Porcellanschale mit hinein gelegter Silbermünze) verseift und die Seifenlösung dann eindampft: Schwärzung des Silbers —. Auch durch Versetzen der wässerigen Seifenlösung mit Bleiessig: eintretende Schwärzung —, oder Erhitzen des Oeles mit etwas Bleipflaster: Braun- oder Schwarzfärbung des Oeles —, lässt sich ein Gehalt an schwefelhaltigem Oel nachweisen.

Fremde Oele im Allgemeinen lassen sich in dem Olivenöl in sehr vielen Fällen durch die Bestimmung der Jodzahl (siehe S. 621) nachweisen. Letztere beträgt für reines Provenceröl 81 bis 84, für gewöhnliches Baumöl (*Ol. Olivar. vir.*) 81 bis 85; für fremde, zur Verfälschung benutzte Oele ist dieselbe eine höhere (vergl. S. 622).

Sesamöl. Zum Nachweis des Sesamöles schüttle man eine Lösung von 0,1 bis 0,2 g Rohrzucker in 20 ccm rauchender Salzsäure von 1,18 bis 1,19 specif. Gewicht mit 10 ccm des zu prüfenden Olivenöles eine Minute lang und lasse dann absetzen. Bei reinem Olivenöl ist die wässerige Schicht, auch noch nach Verlauf von zwei Minuten ungefärbt. Bei Gegenwart von Sesamöl nimmt die wässerige Schicht und auch die Oelschicht sofort oder innerhalb gedachter Zeit eine rothe Färbung an. Tunesische, Algerische und Bari-Olivenöle zeigen unter Umständen nach Verlauf von drei und mehreren Minuten eine mehr violette Färbung (Baudoin-Ambühl). Zur Controle mische man eine andere Probe des fraglichen Olivenöles mit seinem halben Volum Bettendorf'schen Reagens und erwärme ganz kurze Zeit im Wasserbade. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die Zinnchlorürlösung, je nach der Menge desselben, rosa bis tief violett. Bei reinem Olivenöle tritt nur eine tief citronengelbe Färbung ein (Soltsien).

Baumwollensamenöl (Cottonöl). Die Gegenwart von Baumwollensamenöl im Olivenöl macht sich zunächst durch das Verhalten gegen Salpetersäure (s. oben) und durch eine Erhöhung der Jodzahl bemerkbar. Baumwollensamenöl lässt sich ferner durch wässerige Natronlauge nicht vollständig verseifen; Chloroform zieht daher aus der getrockneten und zerkleinerten Seife eine fettige Masse aus.

Zum Nachweise des Baumwollensamenöles im Olivenöl, Schweinefett etc. sind auch die folgenden Reactionen a) b) und c) empfohlen. Dieselben leisten jedoch nicht mehr, im Gegentheil häufig viel weniger, als die Ermittelung der Jodzahl und die Prüfung mit Salpetersäure.

a) Bringt man 5 g der aus baumwollensamenölhaltigem Olivenöl (nach der Verseifung) abgeschiedenen Fettsäuren mit 20 ccm reinen Alkohols von 92 Proc. und 2 ccm wässeriger Silbernitratlösung (3 : 100) zusammen und dampft die Mischung auf ein Drittel im Wasserbade ein, so findet bei Gegenwart von Baumwollensamenöl eine Schwärzung, in Folge ausgeschiedenen Silbers, statt (E. Milliau).

b) 10 ccm Olivenöl oder filtrirten Schweinefettes werden mit 5 ccm Silbernitratlösung, unter öfterem Umschütteln, fünf bis zehn Minuten lang im Wasserbade erwärmt; bei Gegenwart von Baumwollensamenöl tritt eine Schwärzung ein. Die hierzu erforderliche Silbernitratlösung wird durch Lösen von 1 g $AgNO^3$ in 200 g Alkohol und 40 g Aether, nach Zusatz von 0,1 g Salpetersäure, bereitet (Becchi).

Bei letzteren Prüfungsmethoden (a und b) dürfte zuvor die Abwesenheit von Cruciferenölen festzustellen sein (siehe oben), da diese Silbernitrat ebenfalls schwärzen. Ferner ist zu bemerken, dass altes und erhitztes Baumwollensamenöl diese Reduction des Silbernitrats überhaupt nicht bewirkt. Auch gewöhnliches Baumwollensamenöl lässt sich hierdurch nur in einer Menge von 15 oder mehr Procent deutlich wahrnehmen. Das Gleiche gilt von der noch weniger empfehlenswerthen Labiche'schen Reaction (c).

c) 25 ccm Olivenöl werden mit 25 ccm einer auf etwa 35° C. erwärmten Bleiacetatlösung (500 g Bleiacetat, 1000 g Wasser, 5 ccm Ammoniak von 20 Proc.) mehrere Minuten lang, bis zur Bildung einer gleichmässigen Emulsion, geschüttelt. Bei Gegenwart von Baumwollensamenöl soll sich die Mischung nach kurzer Zeit orangeroth färben (Labiche).

Arachisöl. Ein Zusatz von Erdnussöl wird sich in dem Olivenöl durch Ermittelung der Jodzahl nur dann sicher nachweisen lassen, wenn er 25 Proc. und mehr beträgt. Werden die aus dem fraglichen Olivenöl abgeschiedenen Fettsäuren (siehe S. 608) in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet diese Lösung beim Erkalten reichliche Mengen von Arachinsäure aus, die nach dem Umkrystallisiren durch den Schmelzpunkt (über 70° C.) und den Perlmutterglanz ihrer Krystalle erkannt werden kann. Da das Olivenöl jedoch Triarachin in kleiner Menge als normalen Bestandtheil enthält, so kann bei letzterer Prüfungsmethode nur die Quantität der ausgeschiedenen Arachinsäure beweisend in Betracht kommen. Man führe daher zum Vergleich diese Reaction mit einem notorisch ächten Olivenöl unter gleichen Versuchsbedingungen aus.

Denaturirtes Oel. Um den auf dem Olivenöl lastenden Eingangszoll zu ermässigen, pflegt dasselbe für gewisse Zwecke, wie zum Gebrauche als Haaröl etc., durch einen Zusatz von Rosmarinöl, Nelkenöl, Terpentinöl oder einem anderen ätherischen Oel denaturirt zu werden. Derartige Zusätze lassen sich meist schon durch den Geruch (vergl. oben) wahrnehmen. Sicherer gelingt der Nachweis durch nachstehende, von M. Burstyn angegebene Prüfungsmethode. Das zu prüfende Olivenöl werde mit einem gleichen Volume 90 procentigen Alkohols tüchtig durchgeschüttelt, die nach einigen Stunden abgeschiedene klare alkoholische Schicht abgehoben und der Destillation unterworfen. Das mit den Alkoholdämpfen übergehende ätherische Oel findet sich alsdann grösstentheils in den ersten Antheilen des Destillates und kann hierin auf folgende Weise nachgewiesen werden: Versetzt man die eine Hälfte des alkoholischen Destillates mit Wasser, so erfolgt, wenn der Zusatz an ätherischem Oel nicht weniger als 0,3 bis 0,5 Volum-Proc. beträgt, eine Trübung; schichtet man die andere Hälfte desselben mit reiner concentrirter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsfläche eine farbige, bei Anwesenheit von Terpentinöl und Rosmarinöl rosenrothe, bei Anwesenheit von Nelkenöl eine rothviolette Zone auf. Letztere Reaction soll noch eintreten, wenn das zu prüfende Olivenöl 0,085 bis 0,1 Volum-Proc. jener ätherischen Oele enthält.

Paraffinöl, Harzöl. Das als Schmieröl verwendete geringe Olivenöl, ebenso wie auch andere zu dem gleichen Zwecke dienende fette Oele und zuweilen auch der Firniss, werden mit Paraffinöl oder Harzöl versetzt und hierdurch in ihren Eigenschaften mehr oder minder modificirt. Zum Nachweise derartiger Beimengungen verseife man bei mässiger Wärme 10 g des zu prüfenden Oeles mit einer Lösung von 3 g geschmolzenen Aetznatrons in 30 g Alkohol. Ist die Verseifung vollendet — sobald ein Zusatz einiger Tropfen Wassers in der klaren Lösung keine Trübung mehr verursacht —, so verdunste man den

Alkohol bei mässiger Temperatur und extrahire die verbleibende Seife nach dem Erkalten und Zerkleinern mit Chloroform. Unterwirft man alsdann letzteren Auszug der Destillation im Wasserbade, so verbleiben Paraffin- und Harzöle als Rückstand. Die Anwesenheit dieser Oele macht sich meist schon durch ein eigenthümliches Fluoresciren des Chloroformauszuges, sowie durch unvollständige Löslichkeit der erzielten Seife in warmem Wasser bemerkbar. Ueber die Kennzeichnung der Harzöle vergl. S. 111 und 112.

Säuregehalt. Der Gehalt des Olivenöles an freien Fettsäuren beeinträchtigt namentlich die Verwendung desselben als Schmiermittel in hohem Grade, da Kupfer, Messing und selbst Eisen von denselben angegriffen werden. Zur Bestimmung des Säuregehaltes im Olivenöl oder in anderen fetten Oelen löse man 10 g des zu prüfenden Oeles in der drei- bis vierfachen Menge säurefreien Aethers, verdünne die Lösung etwas mit absolutem Alkohol, füge der klaren Mischung einige Tropfen Phenolphtaleïn- oder Rosolsäurelösung (1 : 100) zu und setze alsdann unter Umschwenken so lange zuvor frisch eingestellter alkoholischer $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zu, bis die Flüssigkeit eine blassrosa Färbung angenommen hat. Je 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, die auf 100 g Oel verbraucht werden, entsprechen 0,282 g Oelsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, oder nach Burstyn einem Säuregrade. Ueber die Bestimmung des Säuregehaltes siehe auch S. 600.

Gutes Speiseöl entspricht bezüglich seines Säuregehaltes 0,4 bis 0,8 Burstyn'schen Graden. Die Anforderungen, welche in dieser Beziehung an Maschinenschmieröl etc. gestellt werden, sind verschieden: 4 bis 6 Burstyn'sche Grade. Am geeignetsten vergleiche man den Säuregehalt des zu prüfenden Oeles mit demjenigen eines notorisch brauchbaren Musters.

Weisses Baumöl, *Oleum olivarum album*, wird bereitet durch Bleichen des naturellen Olivenöles im Sonnenlichte, oder durch wiederholte Filtration desselben durch Thierkohle.

Rüböl, *Oleum rapae*, wird durch Auspressen der Samen des Rübsens und des Rapses, *Brassica rapa* und *B. napus*, die $^1/_3$ bis $^2/_5$ ihres Gewichtes davon enthalten, gewonnen. Dasselbe ist ein gelbes oder gelbbraunes, ziemlich dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruche und scharfem, unangenehmem Geschmacke. Das specif. Gewicht desselben beträgt bei 15° 0,915 bis 0,917. Es erstarrt bei einigen Grad unter Null. Die Reinigung des rohen Rüböles geschieht durch längere innige Berührung mit etwa 1 Proc. concentrirter Schwefelsäure, die vor dem Zusatze mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt wird. Aus der auf diese Weise resultirenden braunschwarzen, dicken Masse wird alsdann das Rüböl durch mehrstündige Einwirkung von Wasserdampf und Absetzenlassen wieder abgeschieden.

Noch vollständiger gelingt die Reinigung des Rüböles durch Behandeln desselben mit Wasserdampf bei 120 bis 130° C. und darauf folgendes Schütteln mit verdünnter Sodalösung — *Huile blanche* —.

Das Rüböl enthält als Hauptbestandtheil das Glycerid der Erucasäure, Trierucin: $C^3H^5(O.C^{22}H^{41}O)^3$, und der Rapinsäure, Trirapin: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O^2)^3$, sowie in geringer Menge das Glycerid der Behensäure: $C^3H^5(O.C^{22}H^{43}O)^3$.

Das Rüböl findet Anwendung als Brennöl und Schmieröl, sowie zur Fabrikation von Schmierseife, zum Einfetten der Wolle und des Leders etc.

Die Prüfung des Rüböls geschieht nach den allgemeinen Methoden der Prüfung fetter Oele (siehe S. 621). Die Jodzahl desselben beträgt 100 bis 101.

Dem Rüböl sehr ähnlich ist das Colzaöl oder Kohlsaatöl, welches aus den Samen von *Brassica campestris* gewonnen wird. Dasselbe hat ein specif. Gewicht von 0,914 bei 15° C. Es erstarrt erst bei — 6° C.

Das fette Oel des schwarzen Senfs (etwa 20 Proc. der Samen von *Sinapis nigra*) ist ein gelbes, ziemlich dickflüssiges Liquidum vom specif. Gewicht 0,917 bei 15° C. Dasselbe erstarrt erst bei —17° C. Es ist in seiner Zusammensetzung dem Rüböl sehr ähnlich, indem es ebenfalls das Glycerid der Erucasäure und anscheinend auch das der Rapinsäure und Behensäure enthält. Das fette Oel des weissen Senfes (etwa 30 Proc. der Samen von *Sinapis alba*) ist dem des schwarzen Senfes sehr ähnlich. Es besitzt ein specif. Gewicht von 0,915 bei 15° C. und erstarrt bei —16° C. Die Hübl'sche Jodzahl der fetten Senföle beträgt etwa 96.

Das Rüböl, Colzaöl, die fetten Senföle, sowie andere aus Cruciferensamen gewonnene fette Oele enthalten gewöhnlich kleine Mengen schwefelhaltiger Verbindungen (über deren Nachweis siehe S. 626).

Die Anwendung des fetten Senföles und des Colzaöles gleicht der des Rüböles.

Erdnussöl, Arachisöl ist in einer Menge von etwa 30 Proc. in den Samen von *Arachis hypogaea*, einer in Brasilien und im Orient heimischen, in Südfrankreich und in Spanien cultivirten, krautartigen Papilionacee enthalten. Dasselbe ist ein mehr oder minder gelbgefärbtes Oel von mildem Geruche und Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,916 bis 0,919. Es erstarrt bei —3 bis 4° C. Ausser Trioleïn enthält es besonders das Glycerid der Arachinsäure, Triarachin: $C^3H^5(O.C^{20}H^{39}O)^3$, sowie das Glycerid der Linolsäure: $C^3H^5(O.C^{18}H^{31}O)^3$, siehe S. 632, und das Glycerid der Lignocerinsäure: $C^3H^5(O.C^{24}H^{47}O)^3$. Nach Hazura kommen in dem Erdnussöle auch wechselnde Mengen des Glycerids der Hypogaeasäure: $C^{16}H^{30}O^2$, vor. Das Erdnussöl dient als Speiseöl und als Material zur Seifenfabrikation.

Prüfung nach den allgemeinen Methoden siehe S. 621.

Beenöl, Behenöl wird aus den Behennüssen (*Moringia nux Behen*) durch Auspressen gewonnen — etwa 25 Proc. —. Farbloses oder blassgelbliches, geruch- und geschmackloses, sehr langsam ranzig werdendes Oel, welches gegen +15° C. dickflüssig wird. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,912. Es besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Behensäure und einer kohlenstoffreicheren, erst bei 83° C. schmelzenden Säure.

Baumwollensamenöl, Cottonöl wird aus den Samen der Baumwollenstaude, *Gossypium herbaceum*, durch Auspressen in der Wärme gewonnen (15 bis 18 Proc.). Um das rohe, braunroth gefärbte Oel von Farbstoff und Schleim zu befreien, wird dasselbe mit verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung behandelt und alsdann mit Wasserdampf oder mit heissem Wasser gewaschen. Die besten Sorten des gereinigten Baumwollensamenöles sind dem Olivenöle an Geruch und Geschmack sehr ähnlich. Roh besitzt es bei 15° ein specif. Gewicht von 0,930, gereinigt von 0,923 bis 0,926; es erstarrt gegen 0°. Das Baumwollensamenöl enthält die Glyceride der Palmitinsäure, Oelsäure und besonders der Linolsäure (siehe Leinöl), sowie vielleicht noch anderer ungesättigter Säuren. Mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 geschüttelt, nimmt es allmälig eine dunkelbraune Farbe an. Die Hübl'sche Jodzahl beträgt 103 bis 106. Das Baumwollensamenöl dient als Brennöl, zur Darstellung von Seife, sowie zur Verfälschung des Olivenöles und des Schweinefettes (vergl. S. 612).

Das Bucheckernöl, welches aus den Samen der Rothbuche gewonnen wird (Ausbeute 12 bis 15 Proc., aus den entschälten Samen 20 bis 25 Proc.),

bildet ein hellgelbes, fast geruchloses, mild schmeckendes Oel vom specif. Gewichte 0,920 bis 0,922 bei 15°. Es erstarrt erst gegen —17,5° C. Mit einem Gemisch gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure geschichtet, zeigt es eine rothe Zone. Dasselbe scheint im Wesentlichen aus Trioleïn mit wenig Tristearin und Tripalmitin zu bestehen. Es dient als Speiseöl, sowie zur Verfälschung des Olivenöls, Mandelöls und Mohnöls. Die Hübl'sche Jodzahl des Bucheckernöls beträgt 103 bis 105.

Das Haselnussöl wird aus den geschälten Nüssen von *Corylus avellana* (etwa 50 Proc.) als ein dickflüssiges, blassgelbes, geruchloses, mild schmeckendes, nicht trocknendes, dem Mandelöle ähnliches Oel vom specif. Gewichte 0,9165 bei 15° C. gewonnen. Es erstarrt erst bei —20° C. Das Haselnussöl besteht im Wesentlichen aus Trioleïn mit wenig Tristearin, Tripalmitin und vielleicht auch aus Triarachin. Dasselbe dient zuweilen als Haaröl.

Erdmandelöl ist in einer Menge von 15 bis 20 Proc. in den Knollen von *Cyperus esculentus* enthalten. Gelbes Oel von nussartigem Geruch und Geschmack. Specif. Gewicht 0,924 bei 15° C. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus Trioleïn, dem etwas Trimyristicin beigemengt ist. Dient in Italien und Aegypten als Speiseöl und zur Seifenfabrikation.

Maisöl findet sich in einer Menge von 15 bis 20 Proc. in den bei der Maismehlgewinnung abfallenden Maiskeimen. Dickflüssiges, gelbes Oel vom specif. Gewicht 0,9215 bei 15° C. Es besteht zu etwa $^3/_4$ aus Trioleïn und zu $^1/_4$ aus Tristearin, Tripalmitin und anderen Glyceriden.

Hederichöl, das Oel der Samen von *Raphanus raphanistrum* (Ausbeute etwa 36 Proc.), ist bräunlichgelb gefärbt. Es hat einen an Rüböl erinnernden Geruch. Specif. Gewicht 0,917 bei 15° C. Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,633 färbt das Hederichöl dunkelgrün. Die Jodzahl desselben beträgt 105.

Sojabohnenöl ist ein gelbbraunes, durch Aether aus den Bohnen von *Soja hispida* extrahirbares (18 Proc.) Liquidum, welches beim Stehen Tripalmitin und Tristearin ausscheidet.

b) Trocknende Oele.

Leinöl.

Oleum lini.

In dem Leinsamen, dem Samen von *Linum usitatissimum*, sind gegen 30 Proc. fetten Oeles enthalten, von denen der grösste Theil durch starkes Auspressen daraus gewonnen wird. Das kalt gepresste, frische Leinöl ist von hellgelber Farbe, von mildem Geschmacke und schwachem Leingeruche, wogegen das heiss gepresste Leinöl ein dunkelgelbes bis gelbbraunes, scharf riechendes und schmeckendes Liquidum bildet. Das specif. Gewicht des Leinöles schwankt bei 15° C. zwischen 0,9315 und 0,94. Es erstarrt bei —20° noch nicht. Salpetrige Säure oder Untersalpetersäure bringen das Leinöl nicht zum Erstarren (vergl. Elaïdinprobe S. 625). Das Leinöl ist optisch inactiv.

Seiner Zusammensetzung nach besteht das Leinöl etwa zu $^8/_{10}$ bis $^9/_{10}$ aus dem Glyceride der sogenannten Leinölsäure, der Rest setzt sich zusammen aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und Myristicinsäure.

Wird das Leinöl in dünner Schicht der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so trocknet es unter Vermehrung seines Gewichtes allmälig ein zu einer durchsichtigen, harzartigen, elastischen, beim Erhitzen nicht schmelzenden Masse

(dem Glycerid einer Oxyleïnölsäure), welche im Gegensatze zu dem ursprünglichen Leinöle sich nicht mehr in Aether, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff löst — Linoxin, Oxylinoleïn —. Das Trocknen des Leinöles wird wesentlich beschleunigt, wenn es verrieben mit etwas Bleioxyd der Luft ausgesetzt wird, oder wenn dasselbe zuvor mit Bleioxyd, Zinkoxyd, Manganoxyd, Manganacetat, Manganborat oder Mangansuperoxydhydrat gekocht und alsdann durch Absetzenlassen geklärt worden ist. Das Leinöl nimmt hierbei Spuren von Blei, Zink und Mangan auf und wird hierdurch zu noch schnellerem Trocknen befähigt. Derartig präparirtes Leinöl findet als Leinölfirniss ausgedehnte Verwendung, und zwar sowohl zum directen Anstreichen, um die betreffenden Gegenstände mit einem Ueberzuge zu bekleiden, der sie gegen Luft und Feuchtigkeit schützt, als auch verrieben mit Bleiweiss, Zinkweiss etc. in Gestalt der Oelfarben.

Lässt man das Leinöl in einem geräumigen Kessel einige Zeit lang kochen, so geht es allmälig, unter Entwickelung reichlicher Mengen brennbarer, unangenehm riechender Dämpfe, in eine zähe, klebende, dickflüssige, sehr rasch trocknende Masse über, welche zur Herstellung der Buchdruckerschwärze dient.

Schwefel löst sich in siedendem Leinöl in reichlicher Menge — bis zu 25 Proc. — auf und vereinigt sich damit zu einer braunrothen, nach dem Erkalten zähen, in Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen löslichen Masse (vergl. I. anorgan. Theil, S. 175).

Die sogenannte Leinölsäure (vergl. unten), Linoleïnsäure, welche in dem Leinöle in Gestalt ihres Glycerinäthers enthalten ist, bildet im freien Zustande ein schwach gelbes, dünnflüssiges, bei — 18° C. noch nicht erstarrendes, leicht in Aether, weniger in Alkohol lösliches Oel vom specif. Gewichte 0,9206 bei 14° C. Der Luft ausgesetzt, nimmt sie begierig Sauerstoff auf. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure führen dieselbe nicht in eine feste Verbindung über.

Um die sogenannte Leinölsäure zu gewinnen, verseift man Leinöl mit Natronlauge, reinigt die gebildete Seife durch wiederholtes Aussalzen, löst letztere alsdann in viel Wasser und fällt die Lösung mit Chlorcalcium. Das auf diese Weise abgeschiedene leinölsaure Calcium wird nach dem Abpressen und Trocknen in Aether gelöst, durch Salzsäure zerlegt und die Leinölsäure durch Verdunsten des Aethers gewonnen.

Die auf diese Weise gewonnene Leinölsäure ist kein einheitliches Product. Nach Bauer und Hazura besteht dieselbe aus 20 Proc. Linolsäure: $C^{18}H^{32}O^{2}$, und etwa 80 Proc. Linolen- und Isolinolensäure, denen beiden die Formel $C^{18}H^{30}O^{2}$ zukommt. Diese Säuren, welche flüssig sind, bezüglich deren Gemisch, die sogenannte Leinölsäure, giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung Tetraoxystearinsäure oder Sativinsäure: $C^{18}H^{32}(OH)^{4}O^{2}$, Schmelzpunkt 188° C. (aus Linolsäure), Hexaoxystearinsäure oder Linusinsäure: $C^{18}H^{30}(OH)^{6}O^{2}$, Schmelzpunkt 203 bis 205° C. (aus Linolensäure), sowie Isohexaoxystearinsäure oder Isolinusinsäure: $C^{18}H^{30}(OH)^{6}O^{2}$, Schmelzpunkt 173 bis 175° C. (aus Isolinolensäure).

Nach Reformatzki besteht die sogenannte Leinölsäure im Wesentlichen nur aus Linolsäure: $C^{18}H^{32}O^{2}$. Letztere Beobachtung würde mit der Hübl'schen Jodzahl des Leinöls (179 bis 181) besser in Einklang stehen, als die Angaben von Bauer und Hazura.

Als Arzneimittel findet das Leinöl nur eine beschränkte Anwendung, dagegen findet es ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Leinölfirniss, Buchdruckerschwärze und Schmierseife.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche dienende Leinöl sei von hellgelber oder gelber Farbe und besitze einen milden, durchaus nicht ranzigen Geruch und Geschmack. Bei —18 bis 20° C. werde es nicht fest, ebenso wenig erstarre es unter dem Einflusse von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure (s. Elaïdinprobe S. 625). Sein specif. Gewicht betrage 0,9315 bis 0,940 bei 15°.

In dünner Schicht auf einer Glasplatte ausgebreitet und vor Staub geschützt an einen warmen Ort gestellt, erstarre das zu prüfende Leinöl nach einiger Zeit zu einer harten, durchsichtigen, harzartigen, durchaus nicht schmierigen Masse: nicht trocknende Oele —.

Verfälschungen mit nicht trocknenden Oelen würden sich in dem Leinöl auch durch das leichtere Erstarren bei niederer Temperatur, sowie durch die Elaïdinprobe, bei welcher das Leinöl nicht fest wird, zu erkennen geben. Ueber die Prüfung auf Rüböl und andere Cruciferenöle, sowie über den Nachweis von Paraffinöl und Harzöl siehe unter Olivenöl. Eine Beimischung von **Harzöl** würde dem Leinöl optische Activität (Rechtsdrehung) verleihen.

Die Jodzahl des Leinöls beträgt bei Anwendung eines genügenden Ueberschusses an Jodmischung (vergl. S. 622) 179 bis 181. Altes Leinöl liefert eine niedrigere Jodzahl.

Der **Leinölfirniss** ist auf seine trocknenden Eigenschaften, auf Paraffin- und Harzöl wie das Leinöl zu prüfen. Ein Gehalt an Harz ergiebt sich nach **Finkner** noch in einer Menge von 1 Proc., wenn man einen Tropfen des zu prüfenden Firnisses in 1 ccm Essigsäureanhydrid löst und der Lösung dann einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusetzt: purpurrothe Färbung —.

Hanföl wird aus den Samen von *Cannabis sativa* in einer Menge von etwa 30 Proc. durch Auspressen gewonnen. Es ist ein gelbgrünes, leicht trocknendes, hanfartig riechendes, mildschmeckendes Oel vom specif. Gewichte 0,927 bei 15° C., welches bei — 20° C. noch nicht erstarrt. Dasselbe dient zur Darstellung von Schmierseife. Das Hanföl besteht der Hauptmenge nach aus dem Glycerid der Linolsäure: $C^3H^5(O.C^{18}H^{31}O)^3$; ausserdem enthält es noch in kleiner Menge die Glyceride der Linolensäure und Isolinolensäure (siehe Leinöl), sowie der Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure.

Mohnöl.

Oleum papaveris.

Die Samen von *Papaver somniferum* enthalten etwa 50 Proc. fettes Oel, von denen $^2/_3$ durch kaltes Pressen, der Rest durch Pressen unter Anwendung von Wärme gewonnen wird. Dasselbe ist ein blassgelbes, leicht trocknendes, dünnflüssiges Oel von sehr schwachem Geruche und mildem, etwas süsslichem Geschmacke. Das specif. Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 0,925. Es erstarrt bei —18° C. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure bringen dasselbe nicht zum Erstarren. In seiner Zusammensetzung steht das Mohnöl dem Hanföl sehr nahe, indem es ebenso, wie dies, als Hauptbestandtheil das Glycerid der Linolsäure enthält. Ausser letzterem enthält es noch beträchtliche Mengen von Trioleïn, sowie sehr geringe Mengen der Glyceride der Linolinsäure und Isolinolinsäure.

Das Mohnöl dient besonders als Speiseöl.

Prüfung. Das Mohnöl sei von blassgelber Farbe, von dünnflüssiger Beschaffenheit, von schwachem, durchaus nicht ranzigem Geruche und mildem Geschmacke. Es sei ohne Einfluss auf den polarisirten Lichtstrahl. Das specif. Gewicht übersteige 0,925 bei 15° C. nicht. Schüttelt man 5 Thle. des zu prü-

fenden Mohnöles mit 1 Thl. eines erkalteten Gemisches aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure, concentrirter Schwefelsäure und Wasser, so liefert es ein röthliches Liniment. Mit einem gleichen Volum Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,4 geschüttelt, erzeugt das reine Mohnöl ein röthliches Liniment. Die Jodzahl desselben beträgt bei Anwendung eines Ueberschusses von Jodmischung 140 bis 141 (siehe S. 622). Ueber die Prüfung auf Baumwollensamenöl siehe Olivenöl, über die sonstige Prüfung siehe unter Leinöl.

Das Wallnussöl, welches aus den Kernen von *Juglans regia* gewonnen wird (50 bis 60 Proc.), ähnelt in seinem Verhalten sehr dem Mohnöl. Es ist ein trocknendes, grünliches, bald hellgelb werdendes, geruchloses Oel von mildem, nussartigem Geschmacke. Sein specif. Gewicht beträgt 0,925 bis 0,927 bei 15° C. Es erstarrt bei —18° C. Das Nussöl enthält als Hauptbestandtheil das Glycerid der Linolsäure: $C^3H^5(O.C^{18}H^{31}O)^3$, sowie geringe Mengen der Glyceride der Linolensäure, Isolinolensäure, Oelsäure, Myristicinsäure und Laurinsäure. Dasselbe dient bisweilen als Speiseöl. Ueber sein Verhalten zu Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure siehe unter Mandelöl.

Hirseöl kann den bei der Herstellung der Hirsekörner abfallenden äusseren Schichten der Samen durch Aether in einer Menge von 18,7 Proc. entzogen werden. Hellgelbes, trocknendes Oel, welches in Alkohol von 96 Proc. in jedem Verhältnisse löslich ist (siehe auch S. 637).

Ricinusöl.

Syn.: *Oleum ricini*, *Oleum castoris*, *Oleum palmae christi*, Castoröl.

Die von der Schale befreiten, weichen Kerne der Samen von *Ricinus communis*, einer in Ostindien heimischen, im südlichen Europa cultivirten Euphorbiacee, enthalten etwa 50 Proc. fetten Oeles, welches daraus durch Auspressen, besonders in Bengalen, Italien, Frankreich und England, gewonnen wird. Der Versand geschieht meist in viereckigen, würfelförmigen Blechgefässen — Canistern —. Das kalt gepresste Ricinusöl ist ein nahezu farbloses und geruchloses, dickflüssiges Liquidum von mildem, sehr wenig kratzendem Geschmacke; das heiss gepresste, gewöhnlich nur im Handel befindliche, ist dagegen schwach gelblich gefärbt und besitzt einen eigenthümlichen Geruch uud einen besonderen, mehr oder minder kratzenden Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,9615. In der Kälte scheiden sich daraus wenige krystallinische Flocken aus; bei —18° C. findet ein vollständiges Erstarren zu einer weissen, butterartigen Masse statt. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet das Ricinusöl langsam zu einer harzartigen Masse ein. In Berührung mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure erstarrt es allmälig zu einer festen Masse (vergl. Elaïdinprobe S. 625). Das Ricinusöl lenkt, abweichend von den sonstigen fetten Oelen, den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab: 6,4° (bei 50 bis 60° C., 200 mm Länge).

Das Ricinusöl enthält, neben kleinen Mengen von Tristearin, als Hauptbestandtheil das Glycerid der Ricinölsäure, das Ricinoleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O^2)^3$, sowie vielleicht auch das Glycerid der damit isomeren Ricinisolsäure, das Ricinisoleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O^2)^3$ [vergl. unten]. Trioleïn scheint in dem Ricinusöl nicht enthalten zu sein. Von allen anderen fetten Oelen unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in jeder Menge absoluten Alkohols und in Eisessig. Auch in Alkohol von 90 bis 91 Proc. ist dasselbe löslich: bei 15° C. erfordert 1 Thl. Ricinusöl 4 bis 5 Thle., bei 25° C. nur 2 Thle. Alkohol zur Lösung.

In Paraffinöl (*Paraffinum liquidum*) ist das Ricinusöl, abweichend von den gebräuchlichen fetten Oelen, unlöslich. Diese Eigenschaft kann, im Verein mit

der optischen Activität, Verwendung finden, um Ricinusöl in anderen fetten Oelen nachzuweisen. Man schüttle zu diesem Zwecke das fragliche Oel, welches man zuvor, zur besseren Kennzeichnung der bei Gegenwart von Ricinusöl entstehenden zwei Schichten, mit etwas Alcannawurzel oder mit Pikrinsäure gefärbt hat, mit dem fünffachen Volum *Paraffinum liquidum.*

Bei der trocknen Destillation erleidet das Ricinusöl eine complicirte Zersetzung, indem etwa $1/_3$ des angewendeten Oeles in Gestalt von Zersetzungsproducten — Oenanthol: $C^7H^{14}O$, Oenanthsäure: $C^7H^{14}O^2$, Acroleïn: C^3H^4O, Wasser und festen Fettsäuren — übergeht, während $2/_3$ desselben als eine voluminöse, zähe, kautschukartige Masse in der Retorte zurückbleiben. Weit einfacher und ergiebiger gestaltet sich die Destillation, wenn dieselbe bei vermindertem Drucke stattfindet. Destillirt man Ricinusöl z. B. bei einem Drucke von nur 100 mm, so erhält man neben wenig wässeriger Flüssigkeit ein farbloses, öliges Destillat, dessen Menge meist zwischen $1/_3$ und $1/_2$ vom Volum des angewendeten Oeles schwankt, während der Destillationsrückstand zu einer schwammigen Masse: $(C^{11}H^{20}O^2)^n$, erstarrt. Das übergegangene Oel besteht etwa zur Hälfte aus Oenanthol (siehe S. 305), welches daraus nach dem Trocknen, durch wiederholte Rectification, am besten im luftverdünnten Raume, leicht rein erhalten werden kann. Der Rest des öligen Destillats besteht im Wesentlichen aus der der Oelsäurereihe angehörenden Undecylensäure: $C^{11}H^{20}O^2$, so dass die beiden Hauptzersetzungsproducte, welche bei der Ricinusöldestillation auftreten, als unmittelbare Zersetzungsproducte der Ricinölsäure erscheinen:

$$\underset{\text{Ricinölsäure}}{C^{18}H^{34}O^3} = \underset{\text{Oenanthol}}{C^7H^{14}O} + \underset{\text{Undecylensäure.}}{C^{11}H^{20}O^2}$$

Wird das Ricinusöl mit Kalihydrat verseift und die ausgesalzene, getrocknete Seife vorsichtig destillirt, so wird ebenfalls als Hauptproduct Oenanthol gebildet. Destillirt man dagegen jene Kaliseife mit einem Ueberschusse von Kalihydrat und unterbricht die Destillation, sobald die Temperatur auf 250° C. gestiegen ist, so geht nur wenig Oenanthol und Heptylalkohol über, wogegen als Hauptproduct, unter Entwickelung von Wasserstoff, secundärer Octylalkohol: $C^8H^{17}.OH$ (s. S. 244), und Methyl-Hexylketon: $CH^3\text{—}CO\text{—}C^6H^{13}$, gebildet werden. Als Destillationsrückstand verbleibt sebacinsaures Kalium: $C^8H^{16}\begin{cases}CO\,.\,OK\\CO\,.\,OK\end{cases}$:

$$\underset{\substack{\text{Ricinölsaures}\\\text{Kalium}}}{C^{18}H^{33}KO^3} + KOH + H^2O = \underset{\substack{\text{Sec. Octyl-}\\\text{alkohol}}}{C^8H^{17}.OH} + \underset{\substack{\text{Sebacinsaures}\\\text{Kalium}}}{C^{10}H^{16}K^2O^4} + 2H$$

$$\underset{\substack{\text{Ricinölsaures}\\\text{Kalium}}}{C^{18}H^{33}KO^3} + KOH + H^2O = \underset{\substack{\text{Methyl-Hexyl-}\\\text{keton}}}{C^8H^{16}O} + \underset{\substack{\text{Sebacinsaures}\\\text{Kalium.}}}{C^{10}H^{16}K^2O^4} + 4H$$

Um die Ricinusölsäure (Ricinöl- und Ricinisolsäure), welche in Gestalt ihres Glycerides, wie bereits erwähnt, in dem Ricinusöle vorhanden ist, frei darzustellen, verseift man das Ricinusöl mit Natronhydrat, löst die ausgesalzene und abgepresste Seife in etwa der sechs- bis achtfachen Menge Wassers auf und fügt so viel Chlorcalciumlösung zu, dass etwa nur $1/_3$ der ganzen Masse in das Calciumsalz verwandelt wird. Der hierdurch erzeugte Niederschlag, welcher hauptsächlich aus den Calciumsalzen der die Ricinusölsäure im Ricinusöl begleitenden Fettsäuren besteht, wird abfiltrirt und das Filtrat alsdann vollständig mit Chlorcalciumlösung ausgefällt. Das so gewonnene ricinusölsaure Calcium ist hierauf, nach dem Abpressen, durch wiederholte

Umkrystallisation aus heissem Alkohol zu reinigen, dann mit verdünnter Salzsäure zu zersetzen und die abgeschiedene Ricinusölsäure mittelst Aether aufzunehmen.

Die nach obigen Angaben gewonnene Ricinusölsäure: $C^{18}H^{34}O^3$ (Oxyölsäure), ist ein dickflüssiges, blassgelbliches, geruchloses, nicht ohne Zersetzung flüchtiges, in Alkohol und in Aether leicht lösliches, sauer reagirendes Oel vom specif. Gewichte 0,94 bei 15°. Unter 0° erstarrt sie zu einer körnig-krystallinischen Masse, welche durch wiederholtes Abpressen in eine erst bei 16 bis 17° C. schmelzende Krystallmasse übergeht. Die reine Ricinusölsäure dürfte somit ein bei gewöhnlicher Temperatur fester und krystallisirbarer Körper sein. Salpetrige Säure führt dieselbe in die isomere, in Nadeln krystallisirende, bei 52° schmelzende Ricinelaïdinsäure über.

Die nach obigen Angaben gewonnene rohe Ricinusölsäure scheint kein einheitliches Product, sondern möglicher Weise ein Gemenge von zwei isomeren Säuren der Formel $C^{18}H^{34}O^3$, der Ricinölsäure und Ricinisolsäure, zu sein, wenigstens liefert dieselbe bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zwei isomere Trioxystearinsäuren: $C^{18}H^{33}(OH)^3O^2$, vom Schmelzpunkt 140 bis 142° und 110 bis 111° C.

Bei der Oxydation mit starker Salpetersäure liefert das Ricinusöl, ebenso die Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure, normale Heptylsäure, Korksäure, Adipinsäure, Pimelinsäure und andere zweibasische Säuren, sowie Nitrile der Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Caprylsäure.

Wird das Baryumsalz der Ricinusölsäure im luftverdünnten Raume in einer Retorte erhitzt, so zersetzt sich der grösste Theil des angewendeten Salzes unter Bildung von Methyl-Hexylketon: $CH^3—CO—C^6H^{13}$. Aus dem in der Retorte verbleibenden Rückstande lässt sich durch Salzsäure ein Isomeres der Ricinusölsäure, die Ricinsäure: $C^{18}H^{34}O^3$, abscheiden und durch Rectification im luftverdünnten Raume reinigen. Letztere bildet glänzende, bei 81° C. schmelzende Blättchen, die bei 15 mm Druck bei 250 bis 252° C. sieden.

Ein weiteres Isomeres der Ricinusölsäure ist die in dem Rüböl als Glycerid enthaltene, ebenfalls flüssige Rapinsäure: $C^{18}H^{34}O^3$, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure nicht erstarrt.

Werden Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure bei einem Drucke von 30 bis 50 mm destillirt, so findet je eine Abspaltung von Wasser und Bildung einer Säure $C^{18}H^{32}O^2$ statt; die aus Ricinusölsäure gebildete Säure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die aus Ricinelaïdinsäure erhaltene bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, tafelförmige, bei 53 bis 54° C. schmelzende Krystalle.

Schüttelt man Ricinusölsäure oder Ricinelaïdinsäure mit Wasser zu einer Emulsion an und trägt alsdann in die im Wasserbade erhitzte Mischung Jod und Phosphor allmälig ein, so führt der gebildete Jodwasserstoff sie in ölige Jodstearidensäure: $C^{18}H^{33}JO^2$, über, die ihrerseits durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzäure) in Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, umgewandelt wird:

$$C^{18}H^{34}O^3 + HJ = H^2O + C^{18}H^{33}JO^2$$
$$C^{18}H^{33}JO^2 + 4H = HJ + C^{18}H^{36}O^2.$$

Die Ricinusölsäure soll sich ausser im Ricinusöl auch im Oel von *Jatropha Curcas* (dasselbe besitzt jedoch bei 15° C. nur ein specif. Gewicht von 0,9192, erstarrt schon bei 0° und ist in Alkohol wenig löslich) und auch in dem Oel einiger anderer, dem *Ricinus* verwandten Euphorbiaceen finden (?). Nach Untersuchungen, die im R. Kobert'schen Laboratorium zu Dorpat ausgeführt wurden, enthält das Curcasöl als Hauptbestandtheil das Glycerid einer Säure der Formel $C^{17}H^{32}O^3$.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Ricinusöles ergiebt sich durch die Farbe: farblos, mit einem Stich ins Gelbliche —, die nahezu vollständige Geruchlosigkeit, den milden, nur sehr wenig kratzenden Geschmack, das specif. Gewicht: 0,9615 bei 15° C. —, und die Löslichkeit in 2 bis 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. bei 25° C. Die Jodzahl des Ricinusöles beträgt 84 bis 85 (siehe S. 621).

Schüttelt man 3 ccm Ricinusöl mit 3 ccm Schwefelkohlenstoff und 1 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure, so trete nach einigen Minuten nur eine bräunliche, jedoch keine schwarzbraune Färbung ein: fremde Oele, zu heisse Pressung —.

Das Ricinusöl findet als Abführmittel arzneiliche Anwendung, sowie nach Behandlung mit Schwefelsäure (siehe unten) als Türkischrothöl in der Zeugdruckerei und Türkischrothfärberei Verwendung.

Zu den trocknenden Oelen gehören ferner das im Wesentlichen aus dem Glyceride der Linolsäure bestehende Sonnenblumenöl — Oel der Samen von *Helianthus annuus* —, welches ein specif. Gewicht von 0,9262 bei 15° C. besitzt und bei —16° C. erstarrt; das Traubenkernöl, Oel der Kerne von *Vitis vinifera*, vom specif. Gewicht 0,920 bei 15° C., welches vorwiegend Trierucin: $C^3H^5(O.C^{22}H^{41}O)^3$, neben Tristearin und Tripalmitin enthält; das Oel der Kürbissamen (von *Cucurbita pepo*), specif. Gewicht 0,923 bei 15° C.; das Oel der Wausamen (von *Reseda luteola*); das Oel von *Madia sativa*; das Oel der Samen der Pinus- und Abiesarten; das Oel der Bakulnüsse, der Samen von *Aleurites moluccana* und *A. triloba* (Euphorbiaceae) vom specif. Gewicht 0,940; das Oel der Samen des Tungbaums, *Aleurites cordata*, welches noch viel rascher trocknet als Leinöl; das Hirseöl, welches in den Abfällen der Hirsekornbereitung in einer Menge von 18 Proc. enthalten ist; aus letzterem scheidet sich beim Stehen das gut krystallisirende, bei 285° C. schmelzende Panicol: $C^{12}H^{17}O.CH^3$, ab; etc.

Als Solvin, Polysolve, Sulfoleïnat ist die mit Ammoniak oder Aetznatron neutralisirte Sulfosäure der Ricinusölsäure arzneilich empfohlen worden.

Zur Darstellung dieser Präparate kühlt man 200 g Ricinöl auf +8° C. ab, lässt 30 ccm Schwefelsäure von 1,821 (auf 10° C. abgekühlt) tropfenweise unter Umrühren zufliessen und rührt alsdann so lange, bis die Temperatur auf 38 bis 40° C. gestiegen ist. Nach zwölfstündigem, ruhigem Stehen fügt man langsam eine Lösung von 50 g Soda in 400 ccm Wasser zu und lässt nach vierundzwanzigstündigem Stehen die wässerige Unterlauge durch einen Scheidetrichter abfliessen. Die in dem Scheidetrichter verbleibende ölige, in Wasser lösliche Masse kann durch Lösen in Wasser und Ausschütteln mit Aether oder Ausscheiden durch Chlornatriumzusatz gereinigt werden. Nach der Neutralisation mit Ammoniak oder Natronlauge bildet die mit obigem Namen bezeichnete Masse ein gelbes, öliges Liquidum, welches in Wasser, Alkohol, Aether etc. löslich ist. Letzteres Liquidum besitzt ein grosses Lösungsvermögen für Schwefel, Fette und viele andere in Wasser unlösliche Körper.

Das Solvin dürfte als das Natrium- oder Ammoniumsalz der Ricinusölsulfosäure: $C^{17}H^{32}\begin{cases}O.SO^3H\\CO.OH\end{cases}$, anzusehen sein.

In ähnlicher Weise lässt sich aus Mandelöl, Olivenöl und Oelsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure die Sulfosäure einer, obiger Verbindung jedenfalls sehr nahestehenden Oxyölsäure: $C^{17}H^{32}\begin{cases}O.SO^3H\\CO.OH\end{cases}$, darstellen.

Diese rohen Sulfosäuren dienen als Türkischrothöl oder Tournantöl in der Färbereitechnik.

Unbestimmte Oele.

Als unbestimmte Oele bezeichnet man solche fette Oele, welche bezüglich ihres Verhaltens an der Luft in der Mitte stehen zwischen den trocknenden und den nicht trocknenden Oelarten.

Crotonöl.

Oleum crotonis, Oleum tiglii, Granatillöl.

Die von der Schale befreiten Samenkerne von *Croton tiglium*, einer im südlichen Asien einheimischen Euphorbiacee, enthalten etwa 50 Proc. fetten Oeles, von denen etwas mehr als die Hälfte durch Auspressen gewonnen wird. Häufig geschieht jedoch die Darstellung des Crotonöles auch in der Weise, dass man die zerkleinerten Samen mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und den so erhaltenen Auszug nach dem Filtriren durch Destillation von Schwefelkohlenstoff befreit. Auf letztere Weise wird die Gesammtmenge des in den Samen vorhandenen Oeles gewonnen.

Von den nach beiden Bereitungsweisen gewonnenen Oelen ist das durch einfaches Auspressen erzeugte als das wirksamere zu betrachten. Noch wirksamer ist das durch Alkohol ausgezogene und durch Destillation von Alkohol befreite Oel, oder derjenige Theil des käuflichen Oeles, welcher demselben durch Schütteln mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol entzogen wird.

Das Crotonöl ist ein braunes bis dunkelbraunes, dickflüssiges Oel von schwachem, eigenthümlichem Geruche und scharfem, schmerzhaft brennendem Geschmacke! Auf der Haut ruft das Crotonöl schmerzhafte Entzündungen hervor. Innerlich angewendet, bewirkt es, selbst in sehr kleinen Dosen (0,03 bis 0.05 g), heftiges Laxiren, in etwas grösserer Menge verursacht es starke Entzündung der Schleimhaut, ja sogar den Tod. Das specif. Gewicht schwankt je nach der Bereitungsweise zwischen 0,940 und 0,950. Der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich allmälig in eine dicke, zähe Masse. Bei Berührung mit salpetriger Säure oder mit Untersalpetersäure wird das Crotonöl nicht fest. Je nach dem Alter und der Bereitungsweise erfordert das Crotonöl verschiedene Mengen absoluten Alkohols (30 bis 60 und mehr Theile) zur Auflösung. Meist mischt sich dasselbe klar mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols; in dieser Lösung erfolgt jedoch bei weiterem Alkoholzusatze eine mehr oder minder starke Ausscheidung. Das Crotonöl enthält Bestandtheile, welche leicht in Alkohol löslich sind, neben solchen, die sich darin sehr schwer lösen, ohne dass jedoch hierdurch eine scharfe Trennung derselben möglich ist.

Das Crotonöl enthält die Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Valeriansäure, Isobuttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Methylcrotonsäure (Tiglinsäure), sowie anderer flüchtiger, der Oelsäurereihe angehörender Säuren. Ein kleiner Theil dieser Säuren scheint, namentlich in altem Crotonöl, im freien Zustande darin enthalten zu sein und hierdurch zum Theil die saure Reaction desselben zu bedingen. Die drastische Wirksamkeit des Crotonöles scheint auf dem Vorhandensein einer leicht zersetzbaren, öligen, nicht näher bekannten Substanz, welche den Charakter einer schwachen Säure trägt, zu beruhen. Diese als Crotonol oder Crotonol-

säure bezeichnete Substanz ist zum Theil als Glycerid, zum Theil auch im freien Zustande in den Crotonsamen und dem daraus dargestellten Oel enthalten und kann beiden durch Extrahiren mit Alkohol entzogen werden.

Zur Darstellung der Crotonolsäure verrührt man den in Alkohol leicht löslichen, zuvor von Alkohol befreiten Theil des Crotonöls auf dem Wasserbade so lange innig mit heissgesättigter Barythydratlösung, bis sich ein weisser, dicker Brei gebildet hat. Letzterer wird hierauf mit kaltem Wasser, zunächst durch Decantiren, dann auf dem Filter ausgewaschen und nach dem Abtropfen im Vacuum getrocknet. Die wasserfreie Masse wird alsdann wiederholt mit Aether extrahirt, wodurch ölsaures und crotonolsaures Baryum gelöst werden, und nach dem Verdunsten des Aethers als gelbes, halbflüssiges Product zurückbleiben. Letzteres extrahirt man hierauf mit absolutem Alkohol, entfernt aus der hierdurch erzielten Lösung von crotonolsaurem Baryum das Baryum durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und verdunstet schliesslich das Filtrat bei mässiger Wärme. Die Crotonolsäure bildet eine schwach gelbliche, ölige Masse, welche stark reizend auf die Haut und stark abführend wirkt. Das Glycerid der Crotonolsäure, welches in neutral reagirendem Crotonöl enthalten ist, wirkt nicht irritirend. Da das käufliche Crotonöl, je nach seinem Alter, bald viel, bald wenig freie Crotonolsäure enthält, so ist es verständlich, dass dasselbe sehr verschieden wirken kann (Kobert).

Chemisch scheint die Crotonolsäure der Ricinusölsäure nahe zu stehen, wenigstens liefert ihr Natriumsalz bei der trocknen Destillation Oenanthol und bei der Oxydation mit Salpetersäure Oenanthsäure.

Ausser der Crotonolsäure enthält das Crotonöl noch einen flüchtigen, nicht näher bekannten, irritativen Körper.

Prüfung. Die *Pharm. germ. Ed. III.* verlangt ein durch Auspressen bereitetes Crotonöl von 0,94 bis 0,96 specif. Gewicht, welches sich in dem doppelten Volum heissen absoluten Alkohols lösen soll. 2 Vol. Crotonöl mit einem Gemisch aus 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1 Vol. Wasser kräftig geschüttelt, sollen auch nach 1 bis 2 Tagen weder ganz, noch theilweise erstarren: fremde Oele.

Sesamöl.
Oleum sesami.

Das Sesam- oder Flachsdotteröl wird aus den Samen von *Sesamum orientale*, einer in Ostindien heimischen, im südlichen Europa cultivirten Bignoniacee (Ausbeute 60 bis 70 Proc.), gewonnen. Es ist ein blassgelbes bis goldgelbes, fast geruchloses, mild schmeckendes Oel vom specif. Gewicht 0,921 bis 0,923 bei 15° C. Bei —5° erstarrt es zu einer salbenartigen Masse. In Berührung mit salpetriger Säure oder mit Untersalpetersäure färbt es sich zunächst roth und erstarrt schliesslich zu einer röthlichen, festen Masse (siehe Elaïdinprobe S. 626). Ueber sein Verhalten gegen Salpetersäure, Salpeter-Schwefelsäure, Salzsäure und Zucker siehe S. 626 und 627. Das Sesamöl ist schwach rechtsdrehend: 1,0° (bei 50 bis 60° C.; 200 mm Länge).

Das Sesamöl, welches in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften in der Mitte steht zwischen den trocknenden und nicht trocknenden Oelen, dient als Speiseöl, zu cosmetischen Zwecken, sowie zur Herstellung von Seife. Es setzt sich im Wesentlichen aus den Glyceriden der Oelsäure und Linolsäure zusammen.

Das Leindotteröl oder deutsche Sesamöl wird aus den Samen von *Camelina sativa* oder *Myagrum sativum* gewonnen. Es ist ein goldgelbes,

fast geruchloses Oel vom specif. Gewicht 0,925. Dasselbe erstarrt erst bei —18° C. Bei der Elaïdinprobe zeigt es auch die für das Sesamöl charakteristische Rothfärbung.

Wollfett.

Das rohe Wollfett oder der Wollschweiss, welcher bei der Reinigung der Schafwolle in den Wollwäschereien in die Waschwässer hineingeht, besteht aus einem Gemenge von Seife, freien Fettsäuren, Fetten, Fettsäureverbindungen des Cholesterins und des Isocholesterins (Cholesterin- und Isocholesterinäthern), sowie der Ester kohlenstoffreicherer, cholesterinartiger Verbindungen. Um hieraus das reine wasserfreie Wollfett, *Adeps lanae*, oder das Lanolin, ein inniges Gemisch von reinem Wollfett mit Wasser, darzustellen, wird das rohe Wollfett durch Aetzalkalien oder Alkalicarbonate in eine Emulsion verwandelt und diese dann der Centrifugirung unterworfen. Hierbei trennt sich diese Emulsion in eine untere, die Fettsäuren und Fette als Seife enthaltende Lösung und eine obere, die Cholesterinäther enthaltende, als Rahm abfliessende Schicht. Das so gewonnene Rohlanolin wird hierauf wiederholt mit Wasser umgeschmolzen und gewaschen, sodann mit Chlorcalciumlösung, behufs Ueberführung der demselben noch beigemengten Seife in Kalkseife, vermischt und die von Wasser befreite Mischung dann mit siedendem Aceton extrahirt.

Letzteres löst nur die Cholesterinäther und hinterlässt dieselben nach dem Abdestilliren als gelbe, fettartige Masse, welche zur Entfernung von Riechstoffen noch mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oder anderen Oxydationsmitteln behandelt und nach dem Umschmelzen und Filtriren schliesslich durch Einkneten von 25 Proc. Wasser in das sogenannte Lanolin verwandelt wird. Die Details der Darstellung des reinen Wollfettes entziehen sich der näheren Kenntniss.

Nach einer anderen Patentvorschrift werden die von den Waschmaschinen ablaufenden Wollwaschwässer nach ihrer Befreiung von Sand, Wollfasern etc. mit saurer Chlorcalciumlösung, deren Säuregehalt dem Alkalicarbonatgehalt der Waschwässer genau entspricht, gefällt. Der hierdurch ausgeschiedene „Suinter“, ein Gemisch von Schmutzbestandtheilen, Kalkseifen, sowie niedriger und höher schmelzenden Wollfetten, wird alsdann mit Wasser oder besser mit Salzlösungen von 1,02 bis 1,04 specif. Gewicht einer Schlämmung unterworfen und hierdurch in ein zwischen 25 und 30° C. schmelzendes Wollfett (*A*) und in ein Gemisch aus Kalkseifen und höher schmelzenden Wollfetten (*B*) getrennt. *A* dient dann weiter zur Darstellung des arzneilich verwendeten Wollfettes, *B* zur Gewinnung von Schmiermaterial.

Eigenschaften. Das wasserfreie, reine Wollfett, *Adeps lanae*, bildet eine gelbliche, fast geruchlose, eigenthümlich klebrige, salbenartige Masse, welche bei 40 bis 42° C. schmilzt. Das specif. Gewicht beträgt bei 100° C. 0,890 (Wasser von 100° C. = 1). Das wasserfreie Wollfett vermag mehr als das doppelte Gewicht Wasser beim Verreiben aufzunehmen, ohne dadurch seine gleichmässige, salbenartige Beschaffenheit zu verlieren. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol schwer löslich, dagegen leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Das arzneilich verwendete Wollfett setzt sich im Wesentlichen aus Aethern des Cholesterins: $C^{27}H^{45}.OH$, und des Isocholesterins: $C^{26}H^{43}.OH$, mit verschiedenen Fettsäuren: $C^{27}H^{45}.OR'$ und $C^{26}H^{43}.OR'$ (R' = einwerthiges Säureradical, besonders der Cerotinsäure: $C^{27}H^{53}O$, weniger der Stearinsäure: $C^{18}H^{35}O$, der Palmitinsäure: $C^{16}H^{31}O$, der Capronsäure: $C^{6}H^{11}O$, der Isovaleriansäure: $C^{5}H^{9}O$, der Normal-Buttersäure: $C^{4}H^{7}O$, der Oelsäure: $C^{18}H^{33}O$, etc.) zusammen. Dasselbe liefert

daher die unter Cholesterin angegebenen Reactionen. Durch wässerige Kalilauge wird das Wollfett nicht verseift, sondern erst durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Eine genaue Bestimmung der Verseifungszahl ist daher mit Schwierigkeiten verknüpft. Das Wollfett zeichnet sich durch grosse Beständigkeit, sowie durch leichte Resorbirbarkeit durch die Haut aus. Ob ausser den zusammengesetzten Aethern des Cholesterins und Isocholesterins noch Ester kohlenstoffreicherer Alkohole in dem arzneilich angewendeten Wollfette vorkommen, wie es jedenfalls in dem Roh-Wollfette der Fall ist, ist vorläufig nicht bekannt.

Das wasserhaltige Wollfett, Lanolin, bildet eine weissliche, geruchlose, neutral reagirende, salbenartige Masse. Beim Erhitzen im Wasserbade scheidet es sich in eine wässerige und eine darauf schwimmende ölige Schicht: wasserfreies Lanolin. Beim Kneten mit Wasser vermag das käufliche, wasserhaltige Lanolin noch das doppelte Gewicht Wasser aufzunehmen, ohne seine salbenartige Consistenz zu verlieren.

Prüfung. Das Lanolin bilde eine weissliche, geruchlose Masse von Salbenconsistenz. 10 g in einem Bechergläschen bei 100° bis zum constanten Gewichte getrocknet (vergl. Butter, S. 606) dürfen nicht mehr als 3 g an Gewicht verlieren. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickle das Lanolin keinen Geruch nach Ammoniak. 10 g Lanolin in einem Becherglase mit 50 g Wasser im Wasserbade erhitzt, lasse das wasserfreie Lanolin als ein klares, fast geruchloses, nur gelblich — nicht bräunlich — gefärbtes Oel abscheiden, welches nach dem Erkalten bei 40 bis 42° C. schmilzt (vergl. S. 590). Die durch ein feuchtes Filter filtrirte wässerige Schicht sei farblos, zeige neutrale Reaction, werde durch zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) bleibend roth gefärbt und hinterlasse beim Verdampfen auf einem Uhrglase nicht mehr als 0,1 Proc. Rückstand.

1 g des zuvor entwässerten Lanolins (siehe oben) mit 20 ccm absoluten Alkohols gekocht, liefere nach dem Erkalten ein Filtrat, welches auf Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Silbernitratlösung (1 : 10) weder in der Kälte, noch bei gelindem Erwärmen getrübt wird: Chlorverbindungen.

Mit einem gleichen Gewicht Wasser geknetet, resultire eine gleichmässige, nicht seifenartig glatte, vom Spatel gleitende Masse.

Nach dem Auflösen von 2 g zuvor entwässerten Lanolins in 20 bis 30 g säurefreiem Aether darf diese Lösung, nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung, höchstens 0,5 ccm einer $^1/_{10}$ normalen alkoholischen Kalilösung zur Erzeugung einer bleibenden Rosafärbung erfordern.

Beim Veraschen hinterlasse das Lanolin nicht mehr als 0,1 Proc. feuerbeständigen Rückstand.

Das wasserfreie Wollfett: *Adeps lanae*, ist entsprechend obigen Angaben zu prüfen. Es mische sich mit dem doppelten Gewichte Wasser, ohne seifenartige, schlüpfrige Beschaffenheit anzunehmen.

Thilanin bildet eine braune, dem *Oleum lini sulfuratum* ähnlich riechende, salbenartige Masse, welche etwa 3 Proc. Schwefel enthält. Dasselbe wird ähnlich, wie das *Oleum lini sulfuratum* durch Erhitzen von wasserfreiem Wollfett mit Schwefel dargestellt.

Als Vasogen werden ölige oder salbenartige, durch grosse Emulgirbarkeit mit Wasser ausgezeichnete Massen als Salbengrundlage empfohlen. Das Vasogen wird aus Vaselinöl oder aus Vaseline durch Einwirkung von comprimirtem Sauerstoff unter Anwendung von starkem Druck und höherer Temperatur in Autoclaven hergestellt. Das Vasogen reagirt in Folge eines geringen Gehaltes an zugefügtem freien Ammoniak, welcher zur Erhaltung der Emulgir-

barkeit nothwendig ist, schwach alkalisch. Das Vasogen ist daher auch in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Cholesterin: $C^{27}H^{45}.OH + H^{2}O$ *), findet sich im Eidotter, in der Galle, in den Gallensteinen (Cholesterinsteinen), im Blut, im Gehirn, in der Nervensubstanz, in der Milch, im Wollfett und, wie es scheint, in allen thierischen Fetten. Das Cholesterin kann der nach der Verseifung cholesterinhaltiger Fette resultirenden Seife, nach dem Austrocknen, durch Extraction mit Chloroform entzogen werden. Zweckmässiger ist es, jene Seife durch Fällung ihrer wässerigen Lösung mit Chlorcalcium zunächst in eine Kalkseife zu verwandeln und letztere, nach dem Austrocknen, mit Chloroform oder Aether zu extrahiren. Das auf diese Weise resultirende Rohcholesterin ist schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zu reinigen. Den gepulverten Gallensteinen kann das Cholesterin direct durch Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Dasselbe krystallisirt in farblosen, glänzenden, geruch- und geschmacklosen Täfelchen, welche in heissem Alkohol (1 : 9), Aether, Chloroform und Eisessig, nicht dagegen in Wasser löslich sind. Es schmilzt bei 147,5° C. und siedet fast ohne Zersetzung gegen 360° C. Das Cholesterin trägt den Charakter eines einatomigen Alkohols. Durch Erhitzen mit Säurechloriden oder mit den Säuren selbst (im letzteren Falle auf 200° C.) lässt es sich daher in zusammengesetzte Aether verwandeln. Der Essigsäure-Cholesterinäther: $C^{27}H^{45}.OC^{2}H^{3}O$, schmilzt bei 114° C.; der Benzoësäure-Cholesterinäther: $C^{27}H^{45}.OC^{7}H^{5}O$, bei 146°C. Brom verwandelt das Cholesterin (in CS^{2} gelöst) in Cholesterindibromid: $C^{27}H^{46}OBr^{2}$; farblose, bei 147° C. schmelzende Nadeln. Das Cholesterin ist linksdrehend: für wasserfreies Cholesterin in ätherischer Lösung (2 : 100), bei 15° C. ist $\alpha_D = - 31{,}12^0$, in Chloroformlösung $= - 36{,}61^0$. Aus Chloroform krystallisirt es wasserfrei, aus Alkohol und Aether dagegen wasserhaltig ($+ H^{2}O$).

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder $P^{2}O^{5}$ entstehen isomere Kohlenwasserstoffe, Cholesterilene: $C^{27}H^{44}$. PCl^{5} führt das Cholesterin beim Verreiben in Cholesterylchlorid: $C^{27}H^{45}Cl$, über; farblose, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 97° C. Natrium reducirt das Cholesterylchlorid in siedender Amylalkohollösung zu Cholesten: $C^{27}H^{46}$; farblose, bei 89 bis 90° C. schmelzende Nadeln, welche in Chloroformlösung zwei Atome Brom addiren, unter Bildung von α- und β-Cholestendibromid: $C^{27}H^{46}Br^{2}$, vom Schmelzpunkt 140°, bezüglich 106° C. Die Hübl'sche Jodzahl des Cholesterins beträgt 66 bis 67.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cholesterin intensiv roth, bei Gegenwart von wenig Jod violett, blau, grün und zuletzt roth. Fügt man concentrirte Schwefelsäure zur Lösung des Cholesterins in Chloroform, so färbt sich letzteres tiefroth, während die darunter befindliche Schwefelsäure grünlichgelb fluorescirt. Lässt man die Chloroformlösung in einem Porcellanschälchen verdunsten, so tritt zunächst eine blaue, dann eine grüne und schliesslich eine grünlichgelbe Färbung ein. Tropft man concentrirte Schwefelsäure in eine kalt gehaltene Lösung von Cholesterin in Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Lösung vorübergehend rosenroth, dann intensiv blau. Bringt man in ein Schälchen etwas Cholesterin mit wenig Eisenchloridlösung, wenig Salzsäure und etwas Chloroform zusammen, verdampft bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne oder bis sich der Rand anfängt violett zu färben, lässt dann ab-

---

*) Die frühere Formel des Cholesterins: $C^{26}H^{43}.OH$, hat sich nach den neueren Untersuchungen als unrichtig erwiesen.

kühlen, setzt abermals etwas Chloroform zu, lässt eindunsten und erhitzt dann, so färbt sich der Inhalt des Schälchens violett, dann blauviolett und schliesslich schmutzig grün.

Isocholesterin: $C^{26}H^{44}O$, ist neben Cholesterin im Wollfett enthalten. Es krystallisirt in feinen, bei 138° C. schmelzenden Nadeln, die mit Chloroform und Schwefelsäure keine Cholesterinreaction geben. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure giebt Isocholesterin alsbald eine gelbe, bezüglich rothgelbe Färbung; die Flüssigkeit zeigt grüne Fluorescenz. Rechtsdrehend.

Phytosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, ist in den Samen des Mais, der Erbsen und der Herbstzeitlose, sowie in den Bohnen, den Calabarbohnen, der Hydrastiswurzel und, wie es scheint, in allen pflanzlichen Fetten enthalten. Glänzende, bei 133° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, welche die Reactionen des Cholesterins geben. Linksdrehend.

Paraphytosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, findet sich neben Phasol in den Samenschalen von *Phaseolus vulgaris*. Glänzende, dem Phytosterin sehr ähnliche, bei 149 bis 150° C. schmelzende Blättchen. Linksdrehend. Das Phasol: $C^{15}H^{24}O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden Tafeln, die bei 189 bis 190° C. schmelzen. Rechtsdrehend. Paraphytosterin und Phasol liefern ähnliche Reactionen, wie das Cholesterin.

Lupeol: $C^{26}H^{42}O$ (?), in den Samenschalen von *Lupinus luteus* enthalten, bildet lange, farblose Nadeln, welche bei 204° C. schmelzen. Rechtsdrehend. 0,01 g in 5 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit 10 Tropfen Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, ruft zunächst eine röthliche, nach Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stunde eine violettrothe Färbung hervor.

Paracholesterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, findet sich in der Lohblüthe, *Aethalium septicum*. Seideglänzende, bei 134° C. schmelzende Nadeln, welche die Reactionen des Cholesterins geben. Linksdrehend.

Caulosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$, ist in den Wurzeln und dem hypocotylen Gliede der im Dunkeln gezogenen Keimlinge der gelben Lupinen enthalten. Schmelzpunkt 158 bis 159° C. Linksdrehend. Giebt mit $CHCl^3$ und H^2SO^4 Cholesterinreaction.

Ergosterin: $C^{26}H^{40}O + H^2O$ (?), ist nach Tanret in dem Mutterkorne enthalten. Farblose, bei 154° C. schmelzende Krystalle, welche sich ähnlich, wie das Cholesterin verhalten. Linksdrehend: $\alpha_D = -114°$. Aehnliche Cholesterine scheinen auch in anderen Kryptogamen vorzukommen.

Ein höheres Homologes des Cholesterins: $C^{28}H^{48}O$, ist in dem Insectenpulver, den Blüthen von *Chrysanthemum cinerariaefolium*, enthalten. Feine, bei 83° C. schmelzende Nadeln, welche die Reactionen des Cholesterins zeigen.

Zu den Cholesterinen scheinen noch verschiedene andere, im Thier- und Pflanzenreich vorkommende Körper zu gehören, wie z. B. das Ambrain der Ambra, das Castorin des Castoreums, das Excretin: $C^{10}H^{36}O$, der menschlichen Faeces, das Quebrachol, das Cupreol, das Cinchol, das Hydrocarotin etc. Diese cholesterinähnlichen Körper können aus dem Aetherextracte der betreffenden Materialien in einer ähnlichen Weise isolirt werden, wie das Cholesterin aus den thierischen Fetten (siehe oben), bezüglich den Aetherextracten thierischer Stoffe. Das Gleiche gilt für das Phytosterin etc.

Quebrachol: $C^{20}H^{34}O + xH^2O$, ist in der weissen Quebrachorinde enthalten. Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 125° C. Linksdrehend. Verhält sich gegen $CHCl^3$ und H^2SO^4 ähnlich wie Cholesterin.

Cupreol: $C^{20}H^{34}O + H^2O$, findet sich in den Cupreachinarinden und in ächten Chinarinden vor. Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 140° C. Linksdrehend. Giebt mit $CHCl^3$ und H^2SO^4 Cholesterinreaction.

Cinchol: $C^{20}H^{34}O + H^2O$, Cholestol, Cinchocerotin, ist in allen ächten und einigen unächten Chinarinden enthalten. Blättchen vom Schmelzpunkt 139° C. Linksdrehend. Liefert Cholesterinreactionen. In Beziehung hierzu scheint das Hydrocarotin der Mohrrübe, Schmelzp. 137,5° C., zu stehen.

δ. Aether zwei- und dreibasischer Säuren.

Von den zusammengesetzten Aethern (s. S. 559) zwei- und dreibasischer Säuren sind nur solche mit einwerthigen Alkoholradicalen bekannt. Dieselben entstehen im Allgemeinen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die erwärmte Lösung der zu ätherificirenden Säure in dem betreffenden Alkohole (vergl. S. 577).

Oxalsäure-Methyläther: $\begin{matrix} CO.OCH^3 \\ | \\ CO.OCH^3 \end{matrix}$, kann auch durch Destillation von Kaliumoxalat, Methylalkohol und Schwefelsäure oder durch Lösen von entwässerter Oxalsäure in siedendem Methylalkohol (siehe S. 178) gewonnen werden. Er krystallisirt in glänzenden, bei 51° C. schmelzenden Blättern. Er siedet bei 162° C. Der Oxalsäure-Aethyläther: $\begin{matrix} CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{matrix}$, ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,0824 bei 15° C., welche bei 186° C. siedet. Zur Darstellung des Oxalsäureäthyl-Aethers erhitzt man ein Gemisch aus 3 Thln. bei 100° C. entwässerter Oxalsäure und 2 Thln. absoluten Alkohols in einer Retorte langsam auf 100° und dann allmälig auf 125 bis 130° C. Hierauf leitet man den Dampf von 2 Thln. absoluten Alkohols in langsamem Strome auf den Boden der Retorte und unterwirft dann das Liquidum der Destillation, wobei die bei 182 bis 186° C. übergehenden Antheile als Oxalsäure-Aethyläther aufzufangen sind (R. Fittig).

Malonsäure-Methyläther: $CH^2\begin{cases} CO.OCH^3 \\ CO.OCH^3 \end{cases}$, siedet bei 175 bis 180° C.; specif. Gewicht 1,135 bei 22° C. Malonsäure-Aethyläther: $CH^2\begin{cases} CO.OC^2H^5 \\ CO.OC^2H^5 \end{cases}$, siedet bei 195° C.; specif. Gewicht 1,062 bei 15° C. Zur Darstellung desselben dampft man die bei der Einwirkung von Cyankalium auf Monochloressigsäure entstehende Lösung (siehe S. 446) rasch zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand, übergiesst ihn mit $^2/_3$ seines Gewichtes Alkohol und sättigt die Mischung, unter Erwärmen am Rückflusskühler, auf dem Wasserbade, mit trockenem Chlorwasserstoffgas. Nach dem Erkalten giesst man das Liquidum in Eiswasser, fügt etwas Aether zu, trennt die ätherische Schicht, wäscht dieselbe mit verdünnter Sodalösung und rectificirt sie nach dem Entwässern mit Chlorcalcium. In dem Malonsäure-Aethyläther lassen sich ein und zwei Atome Wasserstoff durch Natrium ersetzen, und zwar am geeignetsten durch Zusatz von einem, bezüglich zwei Molecülen Natriumäthylat (durch Lösen von 1 Thl. Natrium in 10 Thln. absoluten Alkohols zu bereiten). Der hierdurch entstehende Mono-, bezüglich Dinatriummalonsäure-Aethyläther dient zu den Malonsäuresynthesen (vergl. S. 435).

Bernsteinsäure-Methyläther: $C^2H^4\begin{cases} CO.OCH^3 \\ CO.OCH^3 \end{cases}$, ist eine krystal-

linische, bei 18⁰C. schmelzende, bei 195⁰C. siedende Masse; Bernsteinsäure-Aethyläther: $C^2H^4\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, eine bei 217⁰ C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,0718 bei 0⁰. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine im Wasserbade erhitzte Mischung von 20 Thln. Bernsteinsäure und 8 Thln. Alkohol von 95 Proc., und schliesslichen Zusatz von Wasser darstellbar.

Der Tricarballylsäure-Aethyläther: $C^3H^5(CO.OC^2H^5)^3$, siedet gegen 300⁰ C.

Die Aethersäuren (siehe S. 559), welche sich von den zwei- und dreibasischen organischen Säuren ableiten, sind im freien Zustande nur wenig bekannt. Ihre Kaliumsalze entstehen durch Einwirkung der alkoholischen Lösung einer äquivalenten Menge Aetzkali auf die entsprechenden neutralen Aether, bezüglich deren Lösung in Alkohol.

ε. Aether der Alkoholsäuren.

Die zusammengesetzten Aether der Säuren der Milchsäurereihe entstehen durch Erhitzen eines Gemenges der zu ätherificirenden Säure, oder besser noch ihres Anhydrides mit dem betreffenden Alkohol auf 200⁰ C.

Der Glycolsäure-Aethyläther: $CH^2\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, durch Erhitzen von Monochloressigsäureäthyläther, Natriumacetat und Alkohol auf 150⁰ C. dargestellt, siedet bei 155⁰C.; der Aethylidenmilchsäure-Aethyläther: $C^2H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, durch Erhitzen von Milchsäure, die zuvor bei 140 bis 150⁰C. entwässert ist, mit absolutem Alkohol auf 170⁰C. dargestellt, bei 156⁰C. Isomer mit diesen neutralen Aethern sind die den Charakter einer einbasischen Säure tragenden alkylirten Säuren der Milchsäurereihe, d. h. Alkoholsäuren, in denen nur der Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppe durch ein einwerthiges Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

$CH^2\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$	$CH^2\begin{cases}OC^2H^5\\CO.OH\end{cases}$
Glycolsäure-Aethyläther	Aethylglycolsäure.

Letztere Verbindungen entstehen durch Einwirkung der Natriumalkylate auf die Monohalogensubstitutionsproducte der entsprechenden Fettsäuren, z. B.:

$$CH^2Cl-CO.OH + C^2H^5.ONa = CH^2\begin{cases}O.C^2H^5\\CO.OH\end{cases} + NaCl$$

Monochloressigsäure Natriumäthylat Aethylglycolsäure Chlornatrium.

Lässt man die Natriumalkylate auf die Aether der halogensubstituirten Fettsäuren einwirken, so entstehen ätherartige Verbindungen, welche aufzufassen sind als Alkoholsäuren, in denen der Wasserstoff sowohl des Alkohol-, als auch des Säurehydroxyls durch Alkoholradical ersetzt ist, z. B.:

$$C^2H^4Cl-CO.OC^2H^5 + C^2H^5.ONa = C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases} + NaCl$$

Monochlorpropionsäure-Aethyläther Natriumäthylat Aethylmilchsäure-Aethyläther Chlornatrium.

Aepfelsäure-Aethyläther: $C^2H^3(OH)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, entsteht bei der Sättigung einer erwärmten alkoholischen Lösung von Aepfelsäure mit trockenem Chlorwasserstoff als eine unter gewöhnlichem Drucke nicht un-

zersetzt flüchtige Flüssigkeit. Aepfelsäure-Triäthyläther: $C^2H^3(OC^2H^5)\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf den Aepfelsäurediäthyläther; Siedepunkt 119° C. bei 15 mm Druck.

Weinsäure-Aethyläther: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, wird gebildet bei der Sättigung einer abgekühlten alkoholischen Lösung von Weinsäure (1:1) mit trockenem Chlorwasserstoff. Derselbe ist eine, nur bei vermindertem Drucke ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. Der Weinsäure-Methyläther: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OCH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, wird in analoger Weise aus Weinsäure und Methylalkohol dargestellt. Krystallinische, bei 48° C. schmelzende Masse. Der saure Weinsäure-Aethyläther: $C^2H^2(OH)^2\begin{cases}CO.OC^2H^5\\CO.OH\end{cases}$, entsteht als eine zerfliessliche, krystallinische Masse, beim Verdunsten einer heissen Lösung von Weinsäure in Alkohol.

Citronensäure-Aethyläther: $C^3H^4(OH)(CO.OC^2H^5)^3$, wird entsprechend den Aethern der Aepfel- und Weinsäure dargestellt. Er bildet eine farblose, unter geringer Zersetzung bei 283° C. siedende Flüssigkeit. Der Citronensäure-Methyläther: $C^3H^4(OH)(CO.OCH^3)^3$, schmilzt bei 79° C. Durch Einwirkung von starkem, wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur werden die Aether der Citronensäure in Citramid: $C^3H^4(OH)(CO.NH^2)^3$, verwandelt. Farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche bei 210 bis 215° C. unter Zersetzung schmelzen.

---

m. Acrylverbindungen.

Mit dem Namen „Acrylverbindungen" fasst man eine Gruppe organischer Körper zusammen, welche sich von den entsprechenden Gliedern der Fettkörpergruppe durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden, z. B.:

$C^3H^5.OH$	$C^3H^7.OH$	$C^3H^4O^2$	$C^3H^6O^2$
Allylalkohol	Propylalkohol;	Acrylsäure	Propionsäure.

Dieser Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff bedingt, dass in den Acrylverbindungen zwei Kohlenstoffatome durch eine doppelte Bindung vereinigt sind, während in den Gliedern der Fettkörpergruppe sämmtliche Kohlenstoffatome sich nur in einfacher Bindung befinden (vergl. S. 48), z. B.:

$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH	CH^2	CH	CH^2
$\Vert$	$\vert$	$\Vert$	$\vert$
CH^2	CH^3	CH^2	CH^3
Allylalkohol	Propylalkohol	Acrylsäure	Propionsäure.

Die Acrylverbindungen leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, den Olefinen (siehe S. 116), in der nämlichen

Weise ab, wie die Verbindungen der Fettkörperclasse von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe, den Paraffinen.

Durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff werden nur einige der Acrylverbindungen, unter Aufhebung der doppelten Bindung, in die correspondirenden Glieder der Fettkörpergruppe übergeführt. Leichter vollzieht sich diese Umwandlung beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor.

Mit Halogenwasserstoff und mit den Halogenen selbst, besonders mit Brom, verbinden sich die Acrylverbindungen direct durch einfache Addition, unter Aufhebung der doppelten Bindung und Bildung von Halogensubstitutionsproducten der entsprechenden Fettkörper, z. B.:

$$C^3H^5.OH + HCl = C^3H^6Cl.OH$$
Allylalkohol — Monochlorpropylalkohol

$$C^{18}H^{34}O^2 + 2Br = C^{18}H^{34}Br^2O^2$$
Oelsäure — Dibromstearinsäure.

1. Alkohole: $C^nH^{2n-1}.OH$.

Die einatomigen Alkohole der Acrylreihe sind anzusehen als Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, in denen ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt ist. Je nach der Stellung der OH-Gruppe unterscheidet man auch hier zwischen primären, secundären und tertiären Alkoholen (vergl. S. 168 u. f.). Das kohlenstoffärmste Glied dieser Alkoholreihe, der Vinylalkohol: $C^2H^3.OH$ oder $CH^2{=}CH.OH$, scheint als solcher nicht existenzfähig zu sein, da bei allen Reactionen, wo die Bildung desselben zu erwarten wäre, stets der damit isomere Acetaldehyd: $CH^3{-}COH$, entsteht. Das Gleiche gilt für die übrigen ungesättigten Alkohole, welche die Hydroxylgruppe: OH, an eines der beiden, durch doppelte Bindung zusammengehaltenen Kohlenstoffatome gelagert enthalten.

Vinylalkohol: $CH^2{=}CH.OH$. Der käufliche Aether enthält nach den Untersuchungen von Poleck und Thümmel als beständigen Begleiter geringe Mengen von Vinylalkohol: $CH^2{=}CH.OH$. In diesem Alkohol ist vielleicht zum Theil mit die Ursache zu suchen, dass der käufliche Aether häufig Kalihydrat bräunt und aus Jodkaliumlösung Jod abscheidet (vergl. S. 279). Schüttelt man eine klare Mischung von 4,5 Vol. einer gesättigten Kaliumbicarbonatlösung und 1 Vol. einer gesättigten Quecksilberchloridlösung mit käuflichem Aether, so fängt die Mischung an, sich nach 10 bis 20 Minuten zu trüben und in dem wässerigen Theile einen weissen, amorphen, nach dem Trocknen ein schwach gelblichweisses Pulver bildenden Niederschlag abzuscheiden. Die Ausbeute an diesem Niederschlage ist eine sehr verschiedene, sie schwankt zwischen 0,89 und 6,64 Proc. Dieser Niederschlag ist Vinylquecksilberoxychlorid: $CH^2{=}CH.OHgOHgHgCl^2$. Vinylalkohol konnte daraus bisher nur in polymerisirter Gestalt isolirt werden. Das Vinylquecksilberoxychlorid ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, von Salzsäure und Salpetersäure wird es, namentlich im ungetrockneten Zustande, leicht ge-

löst. Kalilauge scheidet daraus bei anhaltendem Kochen schwarzes, beim Erhitzen **stark explosibles Acetylenquecksilber**: $CH{\equiv}CH, HgO + Hg^2O + H^2O$, aus.

Der Vinylalkohol wird dem käuflichen Aether auch durch Schütteln mit Wasser, mit Kalilauge und mit festem Kalihydrat, sowie durch Behandeln mit Brom entzogen. Vinylalkohol entsteht schon bei der Bereitung des Aethers; er ist ein Oxydationsproduct des reinen Aethers durch den Sauerstoff der Luft, unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Vinylalkohol entsteht ferner bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, von Ozon und von Chromsäure auf Aether.

Von den übrigen Alkoholen, welche der Gruppe der Acrylverbindungen angehören, ist vorläufig nur einer von praktischem Interesse, nämlich der einatomige **Allylalkohol**: $C^3H^5.OH$. In Folge der doppelten Bindung, welche zwischen zwei Atomen Kohlenstoff vorhanden ist, fungirt das in dem Allylalkohol und den davon abgeleiteten Allylverbindungen*) enthaltene Radical $C^3\overset{\text{I}}{H}{}^5$: **Allyl**, nur als ein einwerthiges, wogegen das damit isomere, in dem Glycerin und den Glycerinabkömmlingen enthaltene Radical $C^3\overset{\text{III}}{H}{}^5$: **Glyceryl**, als ein dreiwerthiges functionirt:

$$\begin{array}{lcl} CH^2 & \qquad\qquad & CH^2- \\ \| & & | \\ CH & & CH- \\ | & & | \\ CH^2- & & CH^2- \end{array}$$

Allyl (einwerthig) Glyceryl (dreiwerthig).

Allylalkohol: $CH^2{=}CH{-}CH^2.OH$, findet sich in einer Menge von 0,1 bis 0,2 Proc. im rohen Holzgeiste und wird hieraus durch fractionirte Destillation bei der Darstellung des Methylalkohols gewonnen. Zur künstlichen Darstellung dieses Alkohols führt man Jodallyl: C^3H^5J (siehe unten), durch Digestion mit Silberoxalat in Oxalsäure-Allyläther: $C^2O^4(C^3H^5)^2$, über und zersetzt letzteren alsdann mit Kalihydrat. Zweckmässiger gewinnt man den Allylalkohol, indem man ein Gemisch aus 4 Thln. Glycerin und 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure, dem etwa $^1/_2$ Proc. Chlorammonium zugefügt ist, langsam auf 220 bis 230° C. und schliesslich auf 260° C. erhitzt. Anfangs geht hierbei wässerige Ameisensäure, später reiner Allylalkohol über. Oberhalb 195° C. destillirt besonders Glycerinmonoformiat (siehe S. 595) über, welches bei öfters wiederholter Rectification fast vollständig in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Allylalkohol zerfällt:

$$C^3H^5\begin{cases}(OH)^2\\ O.CHO\end{cases} = CO^2 + H^2O + C^3H^5.OH.$$

Aus der Gesammtmenge des Destillates wird der Allylalkohol durch Zusatz von Pottasche abgeschieden und durch Rectification über gepulvertes Aetzkali gereinigt. Auch durch Kochen von Jodallyl mit 20 Thln. Wasser bis zur Lösung des ersteren, Abdestilliren der flüchtigsten Antheile und Abscheiden des Allylalkohols aus dem Destillat durch Pottasche, lässt sich derselbe darstellen. Allylalkohol entsteht ferner bei der Reduction von Acroleïn (siehe unten) mit Zink und Salzsäure.

---

*) Benannt nach dem Vorkommen in den Alliumarten.

Der Allylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser lösliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche zwischen 96 und 97° C. siedet. Bei 15° C. beträgt das specif. Gewicht desselben 0,8573. Bei — 50° C. erstarrt er krystallinisch. Bei der Oxydation mittelst Silberoxyd geht er in Acroleïn und Acrylsäure über; stärkere Oxydationsmittel, wie z. B. Chromsäure, erzeugen daraus nur Ameisensäure. Kaliumpermanganat führt in alkalischer Lösung den Allylalkohol in Glycerin, Acroleïn und Ameisensäure über. Nascirender Wasserstoff ist darauf ohne Einwirkung, dagegen wird Propylalkohol, neben anderen Producten, erzeugt bei der Einwirkung von festem Kalihydrat bei 100° C. Mit Chlor und mit Brom vereinigt sich der Allylalkohol direct zu Dichlorpropylalkohol oder β-Dichlorhydrin: $C^3H^5Cl^2 . OH$ (Siedep. 182° C.), bezüglich zu Dibrompropylalkohol oder β-Dibromhydrin: $C^3H^5Br^2 . OH$ (Siedep. 212 bis 214° C.). Auch mit Cyan und mit unterchloriger Säure (siehe S. 255) liefert er Additionsproducte.

Zu dem Allylalkohol stehen eine Anzahl von Verbindungen in naher Beziehung, welche sämmtlich das einwerthige Radical Allyl enthalten und die man daher als Allylverbindungen bezeichnet. Von letzteren Verbindungen sollen nur die wichtigsten, soweit es für die Zwecke dieses Werkes erforderlich erscheint, erörtert werden.

Allylchlorid: C^3H^5Cl (Chlorallyl), entsteht bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Allylalkohol als eine lauchartig riechende, bei 45° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,937 bei 19° C.

Allylbromid: C^3H^5Br (Bromallyl), siedet bei 70 bis 71° C.; specif. Gewicht 1,436 bei 15° C.

Allyljodid: C^3H^5J (Jodallyl), wird am zweckmässigsten bereitet durch allmäligen Zusatz von 3 Thln. gelben, gewöhnlichen Phosphors zu einem Gemische von 15 Thln. concentrirten Glycerins und 10 Thln. Jods, welches sich in einer tubulirten, mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte, aus der zuvor die Luft durch CO^2 verdrängt ist, befindet. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, destillirt man das Allyljodid ab, wäscht es mit verdünnter Natronlauge, entwässert es durch Chlorcalcium und fängt schliesslich bei der Rectification den zwischen 99 und 103° C. übergehenden Antheil auf — Ausbeute circa 9 Thle. —.

Neben Allyljodid wird bei dieser Darstellungsweise stets auch etwas Propylen: C^3H^6, und etwas Isopropyljodid: C^3H^7J, welches bei 89° C. siedet, gebildet. Wendet man hierbei an Stelle von gelbem, gewöhnlichem Phosphor amorphen Phosphor an, so wird fast nur Isopropyljodid gebildet:

$$\begin{array}{lcccl} CH^2 . OH & & & & CH^2J \\ | & & & & | \\ CH . OH & + \; 3HJ & = & & CH \; + \; 3H^2O \; + \; 2J \\ | & & & & \| \\ CH^2 . OH & & & & CH^2 \\ \text{Glycerin} & & & & \text{Allyljodid} \end{array}$$

$$\begin{array}{lcccl} CH^2 . OH & & & & CH^3 \\ | & & & & | \\ CH . OH & + \; 5HJ & = & & CHJ \; + \; 3H^2O \; + \; 4J \\ | & & & & | \\ CH^2 . OH & & & & CH^3 \\ \text{Glycerin} & & & & \text{Isopropyljodid.} \end{array}$$

Bei der Darstellung grösserer Mengen von Allyljodid findet die Bildung desselben zuweilen mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Letztere wird ver-

mieden, wenn die Ausführung der Operation in einem Kohlensäurestrome geschieht. Das Jodallyl ist eine farblose, lauchartig riechende, bei 101 bis 102° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 1,848 bei 12° C.

Das Allyljodid bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der meisten Allylverbindungen, namentlich zur Gewinnung des künstlichen Allylsenföls (siehe dort).

Allyläther: $C^3H^5 . O . C^3H^5$, findet sich in geringer Menge im rohen Knoblauchöl. Künstlich wird er durch Einwirkung von Jodallyl auf Silberoxyd erhalten. Farblose, in Wasser unlösliche, bei 92° C. siedende Flüssigkeit.

Thioallyläther: $C^3H^5 . S . C^3H^5$ (Diallylsulfid), bildet nach Wertheim den Hauptbestandtheil des ätherischen Knoblauchöls (aus der Zwiebel von *Allium sativum* gewonnen), nach Semmler kommt jedoch weder in dem Knoblauchöl, noch in dem Zwiebelöl und in dem Oel von *Asa foetida* (siehe dort) Diallylsulfid vor. Ob in dem ätherischen Oel der Blätter von *Alliaria officinalis*, sowie des Krautes und der Samen anderer Cruciferen (vergl. Allylsenföl), Thioallyläther vorkommt, ist zweifelhaft.

Das ätherische Oel von *Allium ursinum* enthält als Hauptbestandtheil Vinylsulfid: $(C^2H^3)^2S$, ein bei 101° C. siedendes, knoblauchartig riechendes Oel vom specif. Gewicht 0,9125. Ausserdem enthält es ein Polysulfid des Vinyls, sowie sehr geringe Mengen von Mercaptan und von einem Aldehyd. Trockenes Silberoxyd führt das Vinylsulfid in den bei 39° C. siedenden Vinyläther: $(C^2H^3)^2O$, über.

Künstlich lässt sich der Thioallyläther darstellen durch Einwirkung von Jodallyl auf Einfach-Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Er bildet ein farbloses, widerlich riechendes, bei 138° C. siedendes Oel. Mit Silbernitrat, Platinchlorid und Quecksilberchlorid liefert das Allylsulfid in alkoholischer Lösung Doppelverbindungen.

Crotonalkohol: C^4H^8O oder $CH^3—CH=CH—CH^2 . OH$ (Crotonylalkohol), aus Crotonaldehyd oder aus Butylchloral durch Reduction mit Eisen und Essigsäure darstellbar, siedet bei 117° C.

Tiglinalkohol: $C^5H^{10}O$, entsteht durch Reduction des Tiglinaldehyds.

Kohlenstoffreichere einatomige Alkohole der Allylreihe werden durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Acroleïn, sowie von Allyljodid und Zink auf Aldehyde und Ketone erhalten.

Zu den bisher wenig bekannten zweiatomigen Alkoholen (Glycolen) der Acrylreihe gehört das Conylenglycol: $C^8H^{14}(OH)^2$, siehe Coniin.

2. Aldehyde: $C^nH^{2n-2}O$.

Von Aldehyden, welche der Gruppe der Acrylverbindungen angehören, sind vorläufig nur wenige näher bekannt:

Das Acroleïn: C^3H^4O oder $CH^2=CH—COH$, entsteht bei der vorsichtigen Oxydation des Allylalkohols, sowie bei der trockenen Destillation des Glycerins und der Fette (vergl. S. 256 und 596). Am leichtesten lässt es sich darstellen durch trockene Destillation von 1 Thl. Glycerin mit 2 Thln. sauren Kaliumsulfats.

Das Acroleïn ist eine farblose, bei 52° C. siedende, in der 40fachen Menge Wasser lösliche Flüssigkeit von stechendem, die Nase und die Augen heftig angreifendem Geruche. Beim Aufbewahren polymerisirt es zu einer festen, durchscheinenden, amorphen Substanz, dem Disacryl. Ein anderes, in Nadeln

krystallisirendes Polymeres des Acroleïns, das Metacroleïn: $(C^3H^4O)^3$, entsteht bei der Destillation von Chlorwasserstoff-Acroleïn: C^3H^4OHCl, mit Kalihydrat.

Nascirender Wasserstoff führt das Acroleïn in Allylalkohol: $C^3H^5.OH$, Silberoxyd in Acrylsäure: $C^3H^4O^2$, über. Auch in seinem sonstigen Verhalten ähnelt das Acroleïn den Aldehyden der Fettkörperclasse (vergl. S. 282 u. f.).

Der Crotonaldehyd: C^4H^6O oder $CH^3-CH=CH-COH$, entsteht durch 36stündiges Erhitzen von Acetaldehyd mit concentrirten Lösungen von Natriumacetat (50 Vol. Aldehyd, 10 Vol. Natriumacetatlösung von 28 Proc.) oder Chlorzink, oder mit etwas Salzsäure auf 100° C.:

$$2C^2H^4O = C^4H^6O + H^2O.$$

Der Crotonaldehyd ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von anfänglich obstartigem, dann stechendem Geruche. Er siedet bei 104 bis 105° C. Nascirender Wasserstoff führt ihn zum Theil in Crotonalkohol: $C^4H^7.OH$, über. An der Luft, schneller durch Einwirkung von Silberoxyd, wird er in Crotonsäure: $C^4H^6O^2$, verwandelt.

Tiglinaldehyd: C^5H^8O, Guajol, entsteht, neben anderen Körpern, bei der trockenen Destillation des Guajakharzes, sowie bei 30stündigem Erhitzen eines Gemisches von Acetaldehyd und Propionsäurealdehyd mit concentrirter Natriumacetatlösung auf 100° C. Farblose, bei 116° C. siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft zu Methylcrotonsäure: $C^5H^8O^2$, oxydirt.

Ueber den Citronellaaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, siehe Citronellaöl.

3. Säuren: $C^nH^{2n-2}O^2$.
(Acrylsäurereihe, Oelsäurereihe.)

Zu den einbasischen, zu der Gruppe der Acrylverbindungen zählenden Säuren gehören:

Acrylsäure, $C^3H^4O^2$	oder	$C^2H^3-CO.OH$,
Crotonsäuren, $C^4H^6O^2$	„	$C^3H^5-CO.OH$,
Angelicasäuren, $C^5H^8O^2$	„	$C^4H^7-CO.OH$,
Brenzterebinsäure, $C^6H^{10}O^2$	„	$C^5H^9-CO.OH$,
Teracrylsäure, $C^7H^{12}O^2$	„	$C^6H^{11}-CO.OH$,
— —		—
Undecylensäure, $C^{11}H^{20}O^2$	„	$C^{10}H^{19}-CO.OH$,
Cimicinsäure, $C^{15}H^{28}O^2$	„	$C^{14}H^{27}-CO.OH$,
Hypogaeasäure, $C^{16}H^{30}O^2$	„	$C^{15}H^{29}-CO.OH$,
— —		—
Oelsäure, $C^{18}H^{34}O^2$	„	$C^{17}H^{33}-CO.OH$,
Döglingsäure, $C^{19}H^{36}O^2$	„	$C^{18}H^{35}-CO.OH$,
— —		—
Erucasäure, $C^{22}H^{42}O^2$	„	$C^{21}H^{41}-CO.OH$.

Die dieser Säurereihe angehörenden Verbindungen finden sich zum Theil fertig gebildet, namentlich in Gestalt von Glyceriden und von anderen zusammengesetzten Aethern, in der Natur vor.

Die dieser Säurereihe angehörenden kohlenstoffärmeren Verbindungen werden gebildet:

1. Durch vorsichtige Oxydation der entsprechenden einatomigen primären Alkohole oder der entsprechenden Aldehyde der Acrylreihe, z. B.:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{CH^2=CH-CH^2.OH} + 2O = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH^2=CH-CO.OH} + H^2O$$

2. Bei der Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Monohalogensubstitutionsproducte der Fettsäuren, z. B.:

$$C^2H^4J—CO.OH + KOH = CH^2{=}CH—CO.OH + KJ + H^2O$$

Jodpropionsäure — Acrylsäure.

3. Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid: PCl^3, auf die Glieder der Milchsäurereihe, bezüglich deren Aether, z. B.:

$$3\,CH^3—CH{<}^{OH}_{CO.OH} + PCl^3 = 3\,CH^2{=}CH—CO.OH + H^3PO^3 + 3\,HCl$$

Milchsäure — Acrylsäure.

Die Glieder der Milchsäurereihe, welche die Hydroxylgruppe in der β-Stellung enthalten, gehen schon beim Erhitzen in Säuren der Acrylsäurereihe über (vergl. S. 465).

4. Durch Erhitzen von Malonsäure mit Eisessig und einem Aldehyd, sowie darauf folgende Destillation, z. B.:

$$CH^2(CO.OH)^2 + CH^3—COH = CO^2 + H^2O + CH^3-CH{=}CH—CO.OH$$

Malonsäure — Acetaldehyd — Crotonsäure.

5. Durch trockene Destillation der Alkylparaconsäuren, siehe S. 491.

Die kohlenstoffreicheren Glieder der Acrylsäurereihe werden meist durch Verseifung ihrer natürlich vorkommenden zusammengesetzten Aether gewonnen.

Durch Einwirkung der Halogene, besonders von Brom, gehen die Glieder der Acrylsäurereihe, vermöge des Vorhandenseins einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, durch directe Addition in Dihalogensubstitutionsproducte der Fettsäuren über, z. B.:

$$C^4H^6O^2 + 2\,Br = C^4H^6Br^2O^2$$

Crotonsäure — Brom — Dibrombuttersäure.

Nascirender Wasserstoff vermag nur die kohlenstoffärmeren Glieder der Acrylsäurereihe in die entsprechenden Fettsäuren zu verwandeln, während dies bei den kohlenstoffreicheren nicht der Fall ist. Letztere erleiden jedoch diese Umwandlung, wenn sie mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt werden, z. B.:

$$C^5H^8O^2 + 2\,H = C^5H^{10}O^2$$

Angelicasäure — Wasserstoff — Valeriansäure.

Auch mit je einem Molecül Halogenwasserstoff können sich die Säuren der Acrylsäurereihe direct vereinigen, unter Bildung von Monohalogensubstitutionsproducten der entsprechenden Fettsäuren, z. B.:

$$CH^2{=}CH—CO.OH + HBr = CH^2Br—CH^2—CO.OH$$

Acrylsäure — Monobrompropionsäure.

Das Halogenatom lagert sich hierbei gewöhnlich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe an.

Schmelzendes Aetzkali spaltet die Säuren der Acrylsäurereihe, unter Entwickelung von Wasserstoff, in zwei Fettsäuren, deren summarischer Kohlenstoffgehalt gleich dem der ursprünglichen Säure ist. Die Spaltung findet bei dieser Reaction gewöhnlich an der Stelle der doppelten Bindung statt, z. B.:

$$CH^2{=}CH—CO.OH + 2\,KOH = CHKO^2 + CH^3—CO.OK + 2\,H$$

Acrylsäure — Ameisens. Kalium — Essigs. Kalium.

Bei dieser Reaction tritt jedoch häufig eine Verschiebung der Stelle der doppelten Bindung ein, so dass aus den gebildeten Spaltungsproducten nicht unmittelbar die Constitution des betreffenden Gliedes der Acrylsäurereihe hervorgeht.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung werden einige Glieder der Acrylsäurereihe durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen in Dioxyfettsäuren verwandelt (vergl. Oelsäure).

Acrylsäure: $C^3H^4O^2$ oder $CH^2{=}CH-CO.OH$, entsteht bei der Oxydation des Allylalkohols oder geeigneter des Acroleïns in wässeriger Lösung durch frisch gefälltes Silberoxyd; bei dem Erhitzen von β-Jodpropionsäure (siehe S. 389) mit alkoholischer Kalilauge oder der trocknen Destillation mit einer äquivalenten Menge Bleioxyd; bei der Destillation der Hydracrylsäure (siehe S. 484) etc. Sie bildet eine farblose, stechend riechende, bei 139 bis 140° C. siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche in der Kälte zu einer bei + 7° schmelzenden Masse erstarrt. Bei langer Aufbewahrung geht sie in eine weisse, feste Masse durch Polymerisation über.

Crotonsäuren: $C^4H^6O^2$. Von den Säuren dieser Formel sind drei Isomere bekannt:

I. α-Crotonsäure: $CH^3-CH{=}CH-CO.OH$, auch schlechtweg Crotonsäure genannt, kommt in geringer Menge im rohen Holzessig vor. Sie entsteht bei der Oxydation des Crotonaldehyds (siehe oben); bei der Destillation der β-Oxybuttersäure (s. S. 484), aus Cyanallyl: $C^3H^5.CN$, durch Kochen mit Kalilauge; durch Erhitzen von Brenztraubensäure (1 Thl.) mit Natriumacetat (5 Thle.) und Essigsäureanhydrid (4 bis 5 Thle.) auf 160 bis 180° C. Zur Darstellung der Crotonsäure erhitzt man in einem, mit Kühlvorrichtung (Eiskühlung) versehenen Kolben 1 Mol. Malonsäure und 1 Mol. Eisessig mit einem Ueberschuss von Paraldehyd zwei bis drei Tage lang im Wasserbade, unterwirft dann die Masse der Destillation und rectificirt die zwischen 170 und 210° C. übergehenden Antheile. Sie krystallisirt in Tafeln oder Nadeln, welche bei 72° C. schmelzen und bei 182° C. sieden. Löslich in 12 Thln. Wasser.

II. β-Crotonsäure (Isocrotonsäure, Quartenylsäure) wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure als eine bei 172° C. siedende, bei — 15° C. noch nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten. Bei längerem Sieden geht sie in α-Crotonsäure über. Die Chlorisocrotonsäure entsteht neben Chlorcrotonsäure bei der Einwirkung von PCl^5 auf Acetessigäther (s. S. 584). Die β-Crotonsäure ist stereoisomer mit der α-Crotonsäure:

$$\begin{array}{l} HC-CH^3 \\ \;\Vert \\ HC-CO.OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^3-CH \\ \qquad\;\Vert \\ \quad\; HC-CO.OH \end{array}$$

α-Crotonsäure — β-Crotonsäure.

III. Methacrylsäure: $CH^2{=}C{<}{CH^3 \atop CO.OH}$, entsteht bei der Einwirkung von PCl^3 auf den Aethyläther der Oxyisobuttersäure (siehe S. 484), sowie durch einmaliges Aufkochen einer Lösung von Citrabrombrenzweinsäure (aus Citraconsäure und HBr) mit Natriumcarbonat, Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Destilliren. Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen, die bei + 16° C. schmelzen und bei 160,5° C. sieden.

Mit den drei Crotonsäuren ist isomer die, nicht der Acrylsäurereihe angehörende Trimethylencarbonsäure: ${CH^2 \atop CH^2}{>}CH-CO.OH$, welche bei der trockenen Destillation der β-Trimethylendicarbonsäure (s. S. 538) entsteht. Farblose, bei 18° C. schmelzende, bei 180° C. siedende Masse.

Angelicasäuren: $C^5H^8O^2$. Dieser Formel entsprechen sechs Isomere:

I. Die α-Angelicasäure, auch schlechtweg Angelicasäure genannt, findet sich als Hexyl-, Amyl- und Isobutyläther in dem römischen

Chamillenöle (dem ätherischen Oele von *Anthemis nobilis*). Sie wird gebildet bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Laserpitin, beim Kochen von Veratrin mit Barytwasser, sowie bei der Einwirkung von Kalkmilch auf die in der Angelicawurzel (Wurzel von *Angelica archangelica* und *A. sativa*) und in der Sumbulwurzel (Wurzel von *Sumbulus moschatus*) enthaltenen Bitterstoffe. Um sie darzustellen, kocht man Angelicawurzel mit Kalkmilch aus, destillirt den colirten Auszug mit Schwefelsäure, sättigt das Destillat mit Natronlauge, verdunstet es zur Trockne und unterwirft den Rückstand abermals mit Schwefelsäure der Destillation. Aus letzterem Destillate, welches neben Angelicasäure besonders Essigsäure und Valeriansäure enthält, scheidet sich erstere beim starken Abkühlen (namentlich, wenn man ein Kryställchen Angelicasäure hinein thut) in prismatischen, bei 45° C. schmelzenden Krystallen ab. Aus dem römischen Chamillenöle stellt man die Angelicasäure dar, indem man 100 g davon mit 56 g KOH und 200 g Alkohol durch acht- bis zehnstündiges Kochen verseift, dann den Alkohol abdestillirt, den Rückstand, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, destillirt und hierauf, wie oben erörtert ist, verfährt. Durch längeres Kochen (185°) der geschmolzenen Säure geht sie in die isomere Methylcrotonsäure über. Ihr Geruch ist eigenthümlich aromatisch, ihr Geschmack brennend.

II. Methylcrotonsäure (Tiglinsäure) findet sich als Glycerid im Crotonöl und als Hexyl- und Amyläther im römischen Chamillenöle. Sie wird aus dem über 190° C. siedenden Antheile der aus dem römischen Chamillenöle abgeschiedenen freien Säuren (siehe oben) durch Abkühlen gewonnen. Die Methylcrotonsäure, welche in kleiner Menge auch bei der trockenen Destillation des Julapins entsteht, krystallisirt in Prismen oder Tafeln, welche bei 64° C. schmelzen und bei 198° C. sieden. Angelicasäure und Methylcrotonsäure sind stereoisomer:

Angelicasäure	Methylcrotonsäure
$CH^3—CH$ $\|\|$ $CH^3—C—CO.OH$	$HC—CH^3$ $\|\|$ $CH^3—C—CO.OH$

III. Die Dimethylacrylsäure: $(CH^3)^2{=}C{=}CH—CO.OH$, bildet monokline, bei 69,5° C. schmelzende Krystalle. Darstellbar durch Destillation von β-Oxyisovaleriansäure mit verdünnter Schwefelsäure oder durch fünf- bis sechsstündiges Kochen von α-Bromisovaleriansäure-Aethyläther mit der $1^1/_2$fachen Menge Diäthylanilin. Der im letzteren Falle gebildete Dimethylacrylsäure-Aethyläther wird durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und dann mit alkoholischer Kalilauge verseift. Auch durch dreitägiges Erhitzen von 1 Mol. Malonsäure, 4 Mol. Aceton und 1 Mol. Essigsäureanhydrid im Wasserbade am Rückflusskühler, und Destilliren des von Aceton befreiten Reactionsproductes mit Wasserdampf, lässt sich Dimethylacrylsäure darstellen.

IV. Die Allylessigsäure: $C^3H^5—CH^2—CO.OH$, durch Destillation von Allylmalonsäure: $C^3H^5—CH(CO.OH)^2$, darstellbar, ist ein farbloses, nach Valeriansäure riechendes, bei 186° C. siedendes Oel.

V. Propylidenessigsäure: $CH^3—CH^2—CH{=}CH—CO.OH$, durch Erhitzen von Malonsäure, Propionsäurealdehyd und Eisessig und darauf folgende Destillation darstellbar, ist flüssig. Sie siedet bei 194° C.

VI. Aethylidenpropionsäure: $CH^3—CH{=}CH—CH^2—CO.OH$, durch Destillation von Methylparaconsäure (siehe S. 491) darstellbar, ist eine bei 193 bis 194° C. siedende Flüssigkeit.

Als ein weiteres Glied der Angelicasäuregruppe ist vielleicht die Seneciosäure: $C^5H^8O^2$, anzusehen, welche in dem Rhizom von *Senecio Kämpferi* (Japan) vorkommt. Seidenglänzende, bei 65° C. schmelzende Nadeln. Brom bildet ein bei 107° C. schmelzendes Dibromid; HBr erzeugt $C^5H^9BrO^2$ vom Schmelzpunkt 71° C.

Brenzterebinsäuren: $C^6H^{10}O^2$. Dieser Formel entsprechen zahlreiche Isomere, z. B.:

I. Die α-Brenzterebinsäure: $(CH^3)^2:C{=}CH{-}CH^2{-}CO.OH$, auch schlechtweg Brenzterebinsäure oder Pyroterebinsäure genannt, entsteht bei der trockenen Destillation der Terebinsäure (siehe S. 499) als eine ölige, buttersäureartig riechende, bei 207° C. siedende Flüssigkeit. Bei anhaltendem Sieden geht sie in das Lacton der γ-Oxyisocapronsäure (siehe S. 499) über.

II. Die Hydrosorbinsäure: $CH^3{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}CH^2{-}CO.OH$, wird bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Sorbinsäure (siehe dort) als eine ölige, schweissartig riechende, bei 208,5° C. siedende Flüssigkeit gebildet.

III. α-Aethylcrotonsäure: $CH^3{-}CH{=}C{<}^{C^2H^5}_{CO.OH}$, krystallisirt in glänzenden, quadratischen Prismen, welche bei 41,5° C. schmelzen.

Teracrylsäure: $C^7H^{12}O^2$ oder $C^6H^{11}{-}CO.OH$, entsteht bei der trockenen Destillation der Terpenylsäure (siehe S. 499) als eine bei 216 bis 218° C. siedende Flüssigkeit.

Nonylensäure: $C^9H^{16}O^2$ oder $C^8H^{15}{-}CO.OH$, durch Erhitzen von Oenanthol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160° C. darstellbar, ist eine ölige Flüssigkeit.

Undecylensäure: $C^{11}H^{20}O^2$ oder $C^{10}H^{19}{-}CO.OH$, wird neben Oenanthol gebildet bei der trockenen Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume (vergl. S. 635). Sie schmilzt bei 24,5° C.

Cimicinsäure: $C^{14}H^{27}{-}CO.OH$, kommt im freien Zustande in einer Blattwanze (*Raphigaster punctipennis*) vor. Sie schmilzt bei 44° C.

Hypogaeasäure: $C^{15}H^{29}{-}CO.OH$ (Physetölsäure), findet sich als Glycerid im Wallrathöl, dem Kopffette des Pottwals (*Physeter macrocephalus*). Das Erdnussöl (von *Arachis hypogaea*) enthält nach L. Schön keine Hypogaeasäure, nach Hazura dagegen kommt dieselbe als Glycerid darin in wechselnden Mengen vor. Sie krystallisirt in farblosen, bei 33° C. schmelzenden Nadeln. Durch salpetrige Säure wird sie in die isomere, bei 39° C. schmelzende Gaïdinsäure verwandelt.

Eine mit der Hypogaeasäure isomere, flüssige Säure findet sich als Glycerid in den Sporen von *Lycopodium clavatum*. Dieselbe wird durch Schmelzen mit Kalihydrat in Laurinsäure und Isobuttersäure gespalten.

Oelsäure: $C^{18}H^{34}O^2$ oder $C^{17}H^{33}{-}CO.OH$.

Moleculargewicht: 282.

(In 100 Theilen, C: 76,59; H: 12,06; O: 11,35.)

Syn.: *Acidum oleïnicum*, Oleïnsäure, Elaïnsäure, reine Oelsäure.

Geschichtliches. Die ersten Angaben über die Oelsäure sind bereits von Chevreul (1823) gemacht worden. Ihre Reindarstellung lehrte jedoch erst Gottlieb (1846).

Die Oelsäure findet sich als Glycerinäther — Trioleïn — in kleinerer oder grösserer Menge in fast allen Fetten (vergl. S. 596 u. f.). Besonders reich sind daran die nicht trocknenden fetten Oele, wie das Mandelöl, das Olivenöl, der Wallfisch- und der Robbenthran etc.

Darstellung. Zur Darstellung der reinen Oelsäure verseift man Mandelöl mittelst Bleioxyd und Wasser und extrahirt das analog dem *Emplastrum Plumbi simplex* gebildete Pflaster nach dem Austrocknen und Zerkleinern mit Aether. Letzterer löst nur das Bleisalz der Oelsäure, wogegen die beigemengten Bleisalze der Stearinsäure, Palmitinsäure etc. hierbei ungelöst bleiben. Die so erzielte ätherische Lösung wird alsdann mit Salzsäure versetzt, das gefällte Chlorblei abfiltrirt und die Lösung verdunstet. Zur weiteren Reinigung der auf diese Weise abgeschiedenen Oelsäure löst man sie in Ammoniak, scheidet sie durch Chlorbaryum als Baryumsalz ab, krystallisirt letzteres mehrfach aus Alkohol um und zersetzt es schliesslich bei Abschluss der Luft durch Weinsäure.

Eigenschaften. Die reine Oelsäure ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, nicht unzersetzt destillirbares Oel vom specif. Gew. 0,898 bei 14° C., welches bei + 4° C. zu einer krystallinischen, erst bei + 14° C. wieder schmelzenden Masse erstarrt. Im Dampfstrome lässt sich die Oelsäure bei 250° C. ohne Zersetzung destilliren. Das Gleiche ist der Fall im luftverdünnten Raume; Siedep. 285 bis 286° C. bei 100 mm Druck. Die reine Oelsäure röthet direct Lackmuspapier nicht, wohl aber in alkoholischer Lösung. Beim Stehen an der Luft, besonders im nicht ganz reinen Zustande, oxydirt sie sich rasch und nimmt in Folge dessen eine gelbe Farbe und einen ranzigen Geruch an. Schneller und vollständiger findet die Oxydation der Oelsäure durch Einwirkung von Salpetersäure statt. Die hierbei auftretenden Producte bestehen zum Theil aus zweibasischen (Korksäure etc.), zum Theil aus einbasischen Säuren (von der Ameisensäure an bis zur Caprinsäure). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Oelsäure Azelaïnsäure: $C^7H^{14}(CO.OH)^2$; findet die Oxydation in alkalischer Lösung statt, so wird Dioxystearinsäure: $C^{18}H^{34}(OH)^2O^2$, Schmelzp. 136,5° C., gebildet. Salpetrige Säure führt die Oelsäure in die damit stereoisomere, in glänzenden, bei 44 bis 45° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Elaïdinsäure über.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure führt die Oelsäure in Jodstearinsäure: $C^{18}H^{35}JO^2$, über, welche durch feuchtes Silberoxyd in die bei 86° C. schmelzende Oxystearinsäure: $C^{18}H^{35}(OH)O^2$, verwandelt wird. Die gleiche Säure resultirt, wenn die Oelsäure bei niederer Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure und das Reactionsproduct (Stearinschwefelsäure, siehe S. 253) hierauf mit kochendem Wasser behandelt wird. Durch längeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200 bis 210° C. wird die Oelsäure in Stearinsäure umgewandelt. Chlor- und Bromwasserstoff erzeugen bei 0° Monochlor-, bez. Monobromstearinsäure. Mit Brom vereinigt sich die Oelsäure direct zu flüssiger Dibromstearinsäure: $C^{18}H^{34}Br^2O^2$, welche durch alkoholische Kalilösung zunächst in krystallinische Monobromölsäure: $C^{18}H^{33}BrO^2$, und weiter in Stearolsäure: $C^{18}H^{32}O^2$, übergeht.

Schmelzendes Aetzkali spaltet die Oelsäure und die Elaïdinsäure in Essigsäure und Palmitinsäure.

Die Salze der Oelsäure — Oleate — haben grosse Aehnlichkeit mit denen der kohlenstoffreichen Fettsäuren. Ihre Alkalisalze, welche von den Oleaten allein in Wasser löslich sind, bilden den Hauptbestandtheil der Oelseifen (siehe dort), ihr Bleisalz, welches sich durch seine Löslichkeit in Aether charakterisirt, macht einen Hauptbestandtheil des Bleipflasters aus.

In naher Beziehung zur Oelsäure scheint die **Ricinusölsäure**: $C^{18}H^{34}O^{3}$ (siehe S. 635), zu stehen.

Isoölsäure: $C^{18}H^{34}O^{2}$, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Jodstearinsäure, sowie bei der trockenen Destillation der Oxystearinsäure (siehe oben). Isoölsäure entsteht ferner, neben Oxystearinsäureanhydrid, wenn 10 Thle. Oelsäure mit 1 Thl. Chlorzink auf 180° C. erhitzt werden, die Masse alsdann mit Salzsäure ausgekocht, mit gespannten Wasserdämpfen destillirt und die übergegangene feste Masse abgepresst wird. Die Isoölsäure bildet tafelförmige, bei 44 bis 45° C. schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle (aus Aether). Durch Oxydation mit $K^{2}Mn^{2}O^{8}$ in alkalischer Lösung liefert sie eine bei 77 bis 78° C. schmelzende **Dioxystearinsäure**: $C^{18}H^{34}(OH)^{2}O^{2}$. Schmelzendes Kalihydrat liefert Palmitinsäure und Essigsäure.

Rohe Oelsäure.

Acidum oleïnicum crudum.

Die bei der Stearinfabrikation als Nebenproduct (siehe S. 411) gewonnene rohe Oelsäure enthält stets wechselnde Mengen von Stearinsäure und Palmitinsäure, sowie auch häufig Fettsäuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalte. Dieselbe bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbbraune, ölige Flüssigkeit von schwach saurer Reaction und schwach ranzigem Geruche, welche meist einen aus festen Fettsäuren bestehenden Bodensatz enthält. Die rohe Oelsäure dient bisweilen zur Darstellung von Heftpflaster (*Pharm. germ. Ed. I*), sowie von Elaïdinseife (siehe S. 425). Auch zum Putzen von Metallen findet dieselbe Verwendung — Stearinöl, Oleïn —.

Prüfung. Die zur Heftpflasterbereitung bestimmte rohe Oelsäure enthalte nur so viel von Stearin- und Palmitinsäure, dass die Menge der bei + 10 bis 12° C. ausgeschiedenen festen Fettsäuren dem Volum nach etwa die Hälfte der noch flüssig gebliebenen Säure ausmacht.

Die rohe Oelsäure löse sich bei mässiger Wärme in der doppelten Menge Alkohol von 90 bis 91 Proc. klar auf und liefere mit erwärmter Sodalösung (2 Thle. Oelsäure, 1 Thl. krystallisirte Soda, 10 Thle. Wasser) einen klaren Seifenleim: Harzöl, Paraffinöl etc. —.

Zur Bestimmung des Gehaltes löse man 1 bis 2 g der zu prüfenden Oelsäure (genau gewogen) in der 50fachen Menge säurefreien Alkohols und titrire diese Lösung mit frisch eingestellter, etwa $^1/_2$ normaler alkoholischer Kalilauge (Phenolphthaleïn als Indicator); 0,056 g KOH = 0,282 g Oelsäure. Die Hübl'sche Jodzahl schwankt bei der rohen Oelsäure zwischen 65 und 86.

Oelsaures Wismuth wird durch Kochen von 1 Thl. gepulverten Wismuthoxyds mit 3,6 Thln. roher Oelsäure und 40 Thln. Wasser, bis die Masse eine pflasterähnliche Beschaffenheit angenommen hat, dargestellt.

Heftpflaster, *Emplastrum adhaesivum*, *Pharm. germ. Ed. I.* Das nach der *Pharm. germ. Ed. I* officinelle Heftpflaster besteht, ähnlich wie das Bleipflaster (siehe S. 431 u. f.), im Wesentlichen aus einem Gemenge der basischen Bleisalze der Oelsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

Zur Darstellung dieses Heftpflasters erhitze man 18 Thle. roher Oelsäure mit 10 Thln. höchst fein gepulverten und frisch gesiebten Bleioxyds unter beständigem Umrühren so lange im Wasserbade, bis die Masse Pflasterconsistenz angenommen hat (vergl. S. 432). Alsdann mische man der geschmolzenen Masse noch 3 Thle. Colophonium und 1 Thl. Talg zu.

Nach der *Pharm. germ. Ed. III* wird das Heftpflaster durch Zusammenschmelzen von 500 Thln. Bleipflaster, 50 Thln. Wachs, 50 Thln. Dammarharz, 50 Thln. Colophonium und 5 Thln. Terpentin bereitet.

Das Heftpflaster bildet eine gelbliche, stark klebende, pflasterartige Masse.

Oelsaures Zink lässt sich durch Fällung einer warmen Lösung von 20 Thln. medicinischer Seife in 500 Thln. Wasser mit einer warmen Lösung von 20 Thln. Zinksulfat in 500 Thln. Wasser, Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit Wasser und Trocknen desselben bei gelinder Wärme bereiten. Gelblichweisse, pflasterartige Masse.

Oelsaures Eisen, *Ferrum oleïnicum.* Zur Darstellung dieses als flüssige Eisenseife zuweilen arzneilich angewendeten Präparates, digerire man 10 Thle. roher Oelsäure mit je 1 Thl. Eisenpulver und Wasser 8 bis 14 Tage lang und filtrire dann die braunschwarze, ölige Flüssigkeit durch etwas Watte.

Ein Eisenoxydoleat, Eisenseife, wird erhalten durch Fällung einer heissen Lösung von 20 Thln. medicinischer Seife in 500 Thln. Wasser mit 12 Thln. Eisenchloridlösung vom specif. Gewichte 1,280 bis 1,282, welche zuvor mit 500 Thln. Wasser verdünnt ist. Das ausgeschiedene Eisenoxydoleat ist zu sammeln und im Wasserbade auf 18 Thle. einzudampfen. Ein Eisenoxyduloleat entsteht, wenn an Stelle obiger Eisenchloridlösung 20 Thle. Ferrosulfat angewendet werden (E. Dieterich).

Oelsaures Kupfer kann als grüne, wachsähnliche Masse, entsprechend dem ölsauren Zink (siehe oben), dargestellt werden.

Oelsaures Quecksilber, *Hydrargyrum oleïnicum, Hydrargyrum oleostearinicum.* Unter diesen Namen findet eine gelblichweisse oder gelbe, dickflüssige bis salbenartige Masse arzneiliche Anwendung, welche als eine Lösung von Quecksilberseife in roher Oelsäure zu betrachten ist.

Zur Darstellung dieses Präparates verreibe man 20 Thle. trockenes, auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd mit 80 Thln. roher Oelsäure bei einer Temperatur von 60 bis 70° C. Ist alles Quecksilberoxyd gelöst, so agitire man die Masse bis zum Erkalten. Das nach obiger Vorschrift bereitete, 20 Proc. HgO enthaltende Präparat bildet eine gelbe, salbenartige Masse.

Die nach vorstehenden Angaben für arzneiliche Zwecke darstellbaren Oleate enthalten wechselnde Mengen von Stearaten und Palmitaten.

Trioleïn: $C^3H^5(O.C^{18}H^{33}O)^3$ (Oleïn, Oelsäureglycerid), bildet den Hauptbestandtheil der fetten, nicht trocknenden Oele. Im reinen Zustande ist es ein farbloses, bei — 6° C. erstarrendes Oel, welches sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff rasch verändert. Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder von Untersalpetersäure geht das flüssige Trioleïn in das isomere, erst bei 36° C. schmelzende Glycerid der Elaïdinsäure, das Trielaïdin, über.

Isaleon, durch trockene Destillation von 75 Thln. Oelsäure und 25 Thln. Aetzkalkpulver, Kochen des öligen Destillates mit Natronlauge von 3 Proc. und Entfärben mit SO^2 zu erhalten, ist ein weisses, geruchloses, neutral reagirendes Pulver. Dasselbe soll in der Parfümerie Verwendung finden.

Döglingsäure: $C^{19}H^{36}O^2$ oder $C^{18}H^{35}—CO.OH$, findet sich als Glycerid in dem Döglingthrane (von *Balaena rostrata*). Sie ist ein krystallinischer, bei 16° C. schmelzender Körper.

Erucasäure: $C^{22}H^{42}O^2$ oder $C^{21}H^{41}—CO.OH$, kommt als Glycerid, Trierucin: $C^3H^5(O.C^{22}H^{41}O)^3$, vom Schmelzpunkte 31° C., vor im Rüböl, im Traubenkernöl und im fetten Oele der Senfsamen, woraus sie, entsprechend der

Oelsäure, vermittelst ihres Bleisalzes abgeschieden werden kann. Sie bildet lange, dünne Nadeln, die bei 33 bis 34°C. schmelzen. Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht sie in die isomere, erst bei 60°C. schmelzende Brassidinsäure über. Durch Erhitzen mit HJ gehen Erucasäure und Brassidinsäure in Behensäure: $C^{22}H^{44}O^2$, durch Schmelzen mit KOH in Arachinsäure: $C^{20}H^{40}O^2$, und Essigsäure über. Wird Erucasäure mit der 20fachen Menge Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,48 drei bis vier Minuten lang auf 70°C. erwärmt, und die Mischung alsdann in Wasser gegossen, so entstehen Nonylsäure, blassgelbes, öliges Dinitrononan: $C^9H^{18}(NO^2)^2$, Arachinsäure und Brassylsäure (siehe S. 460).

Sorbinsäurereihe: $C^nH^{2n-4}O^2$.

Die Säuren dieser Reihe unterscheiden sich von denen der Acrylsäurereihe durch einen Mindergehalt von zwei, von denen der Fettsäurereihe durch einen Mindergehalt von vier Atomen Wasserstoff. Ihrer Structur nach enthalten sie entweder eine dreifache oder zweimal eine doppelte Bindung je zweier Kohlenstoffatome, so dass sie beim Zusammentreffen mit Halogenen direct zwei oder vier Atome davon unter Bildung von Additionsproducten aufnehmen, z. B.:

$C^6H^8O^2$	$C^6H^8Br^2O^2$	$C^6H^8Br^4O^2$
Sorbinsäure	Sorbinsäure-dibromid	Tetrabromcapronsäure.

Die Säuren der Sorbinsäurereihe, welche anzusehen sind als Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe*), in denen ein Atom Wasserstoff durch CO.OH ersetzt ist, entstehen meist durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogenadditionsproducte der Glieder der Acrylsäurereihe, z. B.:

$$C^4H^6Br^2O^2 + 2KOH = C^4H^4O^2 + 2KBr + 2H^2O$$

Crotonsäuredibromid — Tetrolsäure.

Sie werden ferner gebildet bei der Einwirkung von CO^2 auf die Natriumverbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe, z. B.:

$$C^3H^3Na + CO^2 = C^4H^3NaO^2$$

Allylennatrium — Tetrols. Natrium.

Der Sorbinsäurereihe gehören an:

Propiolsäure . . .	$C^3H^2O^2$	oder	$C^2H—CO.OH$,
Tetrolsäure	$C^4H^4O^2$	„	$C^3H^3—CO.OH$,
Sorbinsäure . . .	$C^6H^8O^2$	„	$C^5H^7—CO.OH$,
Undecolsäure . . .	$C^{11}H^{18}O^2$	„	$C^{10}H^{17}—CO.OH$,
Palmitolsäure . . .	$C^{16}H^{28}O^2$	„	$C^{15}H^{27}—CO.OH$,
Stearolsäure, Linolsäure . . .	$C^{18}H^{32}O^2$	„	$C^{17}H^{31}—CO.OH$,
Behenolsäure . . .	$C^{22}H^{40}O^2$	„	$C^{21}H^{39}—CO.OH$.

Propiolsäure: $C^3H^2O^2$ oder $C^2H—CO.OH$, Propargylsäure ist eine nach Essigsäure riechende, gegen 144° C. unter Zersetzung siedende Flüssigkeit.

*) Zu den einatomigen Alkoholen der Acetylenreihe: $C^nH^{2n-4}O$, gehört der Propargylalkohol: $CH\equiv C—CH^2.OH$, welcher durch Einwirkung von concentrirter wässeriger Kalilauge auf Monobromallylalkohol: $C^3H^4Br.OH$, gebildet wird. Farblose, angenehm riechende, bei 114 bis 115°C. siedende Flüssigkeit.

Ihr Kaliumsalz entsteht, unter Entwickelung von CO^2, beim Kochen von saurem acetylendicarbonsaurem Kalium: HO.OC—C≡C—CO.OK, mit Wasser.

Acetylendicarbonsäure: C≡C(CO.OH)^2, wird durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Schmelzp. 175° C.

Tetrolsäure: $C^4H^4O^2$ oder CH^3.C≡C—CO.OH, krystallisirt in rhombischen, zerfliesslichen, bei 76,5° C. schmelzenden Tafeln.

Sorbinsäure: $C^6H^8O^2$ oder CH^3—CH=CH—CH=CH—CO.OH, findet sich nicht frei in dem Safte der Vogelbeeren (*Sorbus aucaparia*), kann aber leicht aus dem darin enthaltenen „Vogelbeeröl, Sorbinöl", dargestellt werden. Letzteres ist nur in den schwach gelb (neben Aepfelsäure) oder in den rothgelb gefärbten (neben Sorbin und Sorbit), nicht dagegen in den grünen Vogelbeeren vorhanden. Zur Gewinnung dieses Vogelbeeröles sättigt man den Saft unvollständig mit Kalkmilch und destillirt ihn, wobei es als gelbes Oel übergeht. Das Sorbinöl: $C^6H^8O^2$ (Parasorbinsäure), ist ein lactonartiger Körper. Es reagirt neutral, ist im reinen Zustande ungefärbt und siedet bei 221° C. Seine Dämpfe riechen sehr stechend. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder beim Erhitzen mit festem Aetzkali und nachherigem Ansäuern geht jenes Oel in Sorbinsäure über.

Die Sorbinsäure krystallisirt in langen, farblosen, geruchlosen, bei 134,5° schmelzenden Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Bei der directen Destillation wird sie zersetzt, wogegen sie sich leicht und ohne Veränderung mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Rauchende Bromwasserstoffsäure erzeugt Dibromcapronsäure: $C^6H^{10}Br^2O^2$, Jodwasserstoffsäure Jodcapronsäure: $C^6H^{11}JO^2$. Kaliumpermanganat führt unter +4° C. die Sorbinsäure in Traubensäure und Acetaldehyd über.

Undecolsäure: $C^{11}H^{18}O^2$ oder $C^{10}H^{17}$—CO.OH, dargestellt aus dem Dibromid der Undecylensäure (siehe S. 655), bildet eine feste, bei 59,5° schmelzende Masse.

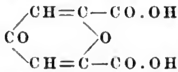
Palmitolsäure: $C^{16}H^{28}O^2$ oder $C^{15}H^{27}$—CO.OH, bereitet aus dem Dibromid der Hypogaeasäure, krystallisirt in glänzenden, bei 42° C. schmelzenden Nadeln. Rauchende Salpetersäure bildet daraus die bei 67° C. schmelzende Palmitoxylsäure: $C^{16}H^{28}O^4$.

Stearolsäure: $C^{18}H^{32}O^2$ oder $C^{17}H^{31}$—CO.OH, dargestellt aus dem Dibromid der Oelsäure oder der Elaïdinsäure, bildet farblose, bei 48° C. schmelzende Prismen. Rauchende Salpetersäure führt sie in Stearoxylsäure: $C^{18}H^{32}O^4$, über, die in glänzenden, bei 86° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Isomer mit der Stearoxylsäure ist die Taririnsäure: $C^{18}H^{32}O^4$, welche sich als Glycerid im Fette der Früchte von *Picramia Sow* oder *Tariri*, einer in Guatemala vorkommenden Simarubee, findet. Blättchen, die bei 50,5° C. schmelzen. Isomer mit der Stearolsäure ist die flüssige Linolsäure (siehe S. 632).

Behenolsäure: $C^{22}H^{40}O^2$ oder $C^{21}H^{39}$—CO.OH, dargestellt aus dem Dibromid der Erucasäure oder der Brassidinsäure, krystallisirt in glänzenden, bei 57,5° C. schmelzenden Nadeln. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie in glänzende, bei 96° C. schmelzende Schuppen der Behenoxylsäure: $C^{22}H^{40}O^4$.

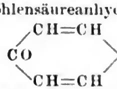
Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure gehen Stearolsäure und Behenolsäure, unter Aufnahme von H^2O, in Ketonsäuren (siehe S. 467), die Ketostearinsäure: $C^{18}H^{34}O^3$, und die Ketobrassidinsäure: $C^{22}H^{42}O^3$, über.

Zu den ungesättigten Verbindungen gehören auch die beiden im Pflanzenreiche vorkommenden Säuren, die Chelidonsäure und die Mekonsäure.

Chelidonsäure: $C^7H^4O^6 + H^2O$ oder  $+ H^2O$,

findet sich neben Aepfelsäure besonders im Kraute der blühenden Schöllkrautpflanze, *Chelidonium majus*, sowie in geringer Menge in der Wurzel von *Veratrum album* (Jervasäure). Zu ihrer Darstellung wird der ausgepresste Chelidoniumsaft erhitzt, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert (auf 1000 g Saft 4 g Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht) und mit Bleinitrat, unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt. Aus dem so erzielten krystallinischen Niederschlage von chelidonsaurem Blei wird die Säure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und alsdann durch Darstellung des Calciumsalzes und Umkrystallisation desselben gereinigt. Aus der schwach salpetersauren Lösung des Calciumsalzes wird hierauf durch Fällung mit Silbernitrat das chelidonsaure Silber bereitet und letzteres dann mit Salzsäure zerlegt.

Die Chelidonsäure krystallisirt in seidenglänzenden, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslichen Nadeln. Sie ist eine zweibasische Säure, deren farblose Salze, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser schwer oder unlöslich sind. Beim Lösen in überschüssigem Alkali entstehen die gelb gefärbten Salze der drei- oder vierbasischen Xanthochelidonsäure oder Acetondioxalsäure: $C^7H^6O^7$ oder $CO[CH^2—CO—CO.OH]^2$, aus denen beim Behandeln mit Salzsäure wieder Chelidonsäure abgeschieden wird. Der Aethyläther der Xanthochelidonsäure entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Aceton und Oxalsäureäthyläther; kochende rauchende Salzsäure erzeugt daraus Chelidonsäure. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali wird die Chelidonsäure in Aceton und zwei Molecüle Oxalsäure gespalten. Zink und verdünnte Essigsäure erzeugen Hydrochelidonsäure: $C^7H^{10}O^5$, Schmelzpunkt 143° C. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° C. entsteht α-Pimelinsäure (siehe S. 459); Ammoniak bildet Oxypyridincarbonsäure: $C^7H^5NO^5 + H^2O$ (Chelidamsäure, Ammonchelidonsäure), welche bei 200° in CO^2, H^2O und Oxypyridin: C^5H^5NO, zerfällt. Bei 220° C. zersetzt sich die Chelidonsäure, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Bildung von

Pyron oder Pyrokoman: $C^5H^4O^2$ oder  O, Schmelzp. 32,5° C.

Durch Erhitzen im luftverdünnten Raume spaltet sich die Chelidonsäure in CO^2 und Komansäure: $C^5H^3O^2—CO.OH$, Pyroncarbonsäure, welche in Wasser schwer lösliche, bei 250° C. schmelzende und hierbei in Pyron: $C^5H^4O^2$, und CO^2 zerfallende Krystalle bildet. Isomer mit der Komansäure ist die Cumalinsäure: $C^6H^4O^4$ (siehe S. 495).

Mekonsäure: $C^7H^4O^7 + 3H^2O$, kommt nur im Milchsafte der Mohnpflanze, *Papaver somniferum*, und dem daraus dargestellten Opium in Verbindung mit den darin enthaltenen Basen vor. Zu ihrer Darstellung dient das bei der Morphindarstellung gewonnene mekonsaure Calcium: $C^7H^2CaO^7 + H^2O$ (s. dort). Letzteres wird durch verdünnte Salzsäure zerlegt, die abgeschiedene Mekonsäure in das Ammoniumsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisation gereinigt, und schliesslich durch Salzsäure die Säure daraus abgeschieden.

Die Mekonsäure krystallisirt in farblosen Blättchen, die in kaltem Wasser und in Aether schwer, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Sie ist eine zweibasische und dreiatomige Säure, die aber meist nur zwei Atome Wasserstoff gegen Metall austauscht. Ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Mit überschüssigen Basen liefert sie, ähnlich wie die Chelidonsäure, gelbe, drei Atome Metall enthaltende Salze.

Durch Eisenoxydsalze färbt sich die Lösung der Mekonsäure und ihrer Salze blutroth. Diese Färbung verschwindet nicht beim Erwärmen mit Salzsäure — Unterschied von Essigsäure —, auch nicht beim Zusatz von Goldchlorid — Unterschied von Rhodanverbindungen —; Zinnchlorür bewirkt ein Verschwinden dieser Färbung, die jedoch auf Zusatz von etwas Kaliumnitrit wiederkehrt.

Beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt die Mekonsäure in Kohlensäureanhydrid und in einbasische Komensäure: $C^6H^4O^5$, die in harten, in Wasser schwer löslichen Warzen krystallisirt. Bei der trockenen Destillation gehen Mekonsäure und Komensäure, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, in Pyrokomensäure: $C^5H^4O^3$, über. Letztere krystallisirt in leicht löslichen, bei 121,5° C. schmelzenden Tafeln.

---

n. Aminbasen.

(Amine, Amidbasen, Ammoniakbasen.)

Als Aminbasen bezeichnet man eine Gruppe stickstoffhaltiger, basischer Verbindungen, welche aufzufassen sind als Ammoniak, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind.

Leiten sich diese Aminbasen nur von einem Molecül Ammoniak ab, so bezeichnet man dieselben als Monamine, während die von zwei, bezüglich von drei Molecülen Ammoniak sich ableitenden Basen Diamine, bezüglich Triamine genannt werden, z. B.:

$$N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases} \qquad N^2\begin{cases}C^2H^4\\H^2\\H^2\end{cases} \qquad N^3\begin{cases}C^3H^5\\H^3\\H^3\end{cases}$$

Monamin — Diamin — Triamin.

1. Monamine.

Je nachdem in dem Ammoniakmolecüle ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale (Alkyle) ersetzt sind, unterscheidet man zwischen primären, secundären und tertiären Monaminen, z. B.:

$$N\begin{cases}CH^3\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Primäres — Secundäres — Tertiäres

Monamin.

Behufs Darstellung der als einsäurige Basen fungirenden Monamine erhitzt man gewöhnlich die Jod- oder Bromverbindungen einwerthiger Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100°, z. B.:

$$CH^3J + NH^3 = NH^2CH^3 + HJ$$
$$2CH^3J + NH^3 = NH(CH^3)^2 + 2HJ$$
$$3CH^3J + NH^3 = N(CH^3)^3 + 3HJ.$$

Der bei obigen Reactionen gebildete Halogenwasserstoff vereinigt sich direct mit den betreffenden Monaminen zu salzartigen Verbindungen. Werden letztere alsdann mit Kali- oder Natronlauge der Destillation unterworfen, so gehen die Monamine im freien Zustande über. Das auf diese Weise gewonnene Product ist kein einheitliches, sondern besteht, da obige Reactionen, namentlich bei den kohlenstoffarmen, primären Alkyljodiden, sich stets mehr oder minder gleichzeitig vollziehen, aus einem Gemenge von primärem, secundärem und tertiärem Monamin, welche, trotz der Verschiedenheit ihrer Siedepunkte, sich besonders bei den kohlenstoffärmeren Gliedern nur schwierig durch fractionirte Destillation vollständig von einander trennen lassen. Die secundären Alkyljodide (z. B. Isopropyljodid) werden durch Erhitzen mit Ammoniak nur in primäre Monamine übergeführt; die tertiären Alkyljodide (z. B. tertiäres Butyljodid) liefern unter diesen Bedingungen überhaupt keine Aminbasen, sondern gehen, unter Abspaltung von HJ, in Olefine über.

Werden die einatomigen Alkohole mit Chlorzink-Ammoniak: $ZnCl^2.NH^3$, auf 250 bis 260° C. erhitzt, so entstehen ebenfalls Gemische primärer, secundärer und tertiärer Monamine.

Die Monamine zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem Ammoniak. Die kohlenstoffärmeren Glieder bilden farblose, stark alkalisch reagirende, ammoniakalisch riechende, in Wasser sehr leicht lösliche Gase, die kohlenstoffreicheren dagegen farblose, zum Theil in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten. In Bezug auf ihre basischen Eigenschaften übertreffen die Monamine das Ammoniak, und zwar nimmt die Stärke der Basicität bis zu einem gewissen Grade zu mit der Anzahl der durch Alkoholradicale vertretenen Wasserstoffatome, so dass die secundären Verbindungen stärkere Basen sind als die primären, und diese wieder stärkere als das Ammoniak. Die tertiären Monamine zeigen dagegen schwächere basische Eigenschaften als die secundären und die primären, nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit jedoch stärkere als das Ammoniak selbst.

Im Dampfzustande sind die Monamine, zum Unterschiede von dem Ammoniak, sämmtlich brennbar. Mit Säuren vereinigen sie sich, entsprechend dem Ammoniak, ohne Abscheidung von Wasser, direct zu Salzen, welche, zum Unterschiede von den Ammoniumsalzen, jedoch meist in Alkohol löslich sind. Die Chlorwasserstoffverbindungen der Aminbasen vereinigen sich, ähnlich wie das Chlorammonium, mit Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid zu krystallisirbaren Doppelsalzen, z. B.: $[(NH^2CH^3)HCl]^2 + PtCl^4$, Methylaminplatinchlorid; $(NH^2CH^3)HCl + AuCl^3$, Methylamingoldchlorid. Mit Aluminiumsulfat vereinigen sich die schwefelsauren Monamine zu Alaunen, welche sich von den gewöhnlichen weder durch die Art der Zusammensetzung, noch durch die Form der Krystalle unterscheiden.

Die wässerige Lösung der Monamine besitzt stark alkalische Reaction und einen ätzend-alkalischen Geschmack. Gegen Metallsalzlösungen verhält sie sich ähnlich wie eine wässerige Ammoniaklösung.

Die tertiären Monamine, auch Nitrilbasen, Trialkylnitrile oder Trialkylamine genannt, charakterisiren sich dadurch, dass sie durch Einwirkung von salpetriger Säure nicht verändert werden, und dass sie sich beim Erwärmen mit Jodalkyl mit einem Molecüle des letzteren direct zu einem quaternären Ammoniumjodide oder Tetraalkylammoniumjodide vereinigen, z. B.:

$$N(CH^3)^3 + CH^3J = N(CH^3)^4J$$

Trimethylamin — Jodmethyl — Tetramethylammoniumjodid.

Die Tetraalkylammoniumjodide, welche aufzufassen sind als Jodammonium: NH^4J, in dem sämmtliche vier Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale (Alkyle) ersetzt sind, werden durch Kalilauge, selbst beim Erwärmen, nicht zerlegt. Behandelt man dieselben mit feuchtem Silberoxyde, so werden sie in quaternäre Ammoniumbasen oder Tetraalkylammoniumbasen, d. h. Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, in dem die vier Atome Wasserstoff des Ammoniums durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind, übergeführt, z. B.:

$$2N(CH^3)^4J + Ag^2O + H^2O = 2N(CH^3)^4.OH + 2AgJ$$

Tetramethylammoniumjodid — Silberoxyd — Wasser — Tetramethylammoniumhydroxyd — Jodsilber.

Diese Ammoniumbasen verhalten sich in chemischer Beziehung sehr ähnlich den ätzenden Alkalien, indem ihre concentrirten Lösungen nicht allein wie diese ätzend wirken, sondern auch im Stande sind, Fette zu verseifen, Metallsalzlösungen zu fällen und sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden, die den Alkalisalzen vollkommen entsprechen. Durch trockene Destillation werden die Tetraalkylammoniumjodide und die Tetraalkylammoniumbasen unter Bildung tertiärer Monamine zersetzt, z. B.:

a. $N(CH^3)^3CH^3J = N(CH^3)^3 + CH^3J$

b. $N(C^2H^5)^3C^2H^5.OH = N(C^2H^5)^3 + C^2H^4 + H^2O$.

Reaction b. dient zur Darstellung der tertiären Monamine.

Die secundären Monamine oder die Imidbasen oder Dialkylimide, welche die zweiwerthige Gruppe NH: die Imidgruppe, enthalten, kennzeichnen sich dadurch, dass sie bei der Einwirkung von salpetriger Säure durch Eintritt der einwerthigen Nitrosogruppe: NO, in Nitrosoverbindungen, Nitrosamine, verwandelt werden, z. B.:

$$NH(CH^3)^2 + HNO^2 = N(NO)(CH^3)^2 + H^2O$$

Dimethylamin — Salpetrige Säure — Nitrosodimethylamin — Wasser.

Diese Nitrosoverbindungen bilden meist ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, welche durch Kochen mit Salzsäure wieder in salpetrige Säure und secundäres Monamin zerfallen, bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung Hydrazine (siehe dort) liefern.

Mit Jodalkyl (1 Mol.) verbinden sich die secundären Monamine zu den jodwasserstoffsauren Salzen tertiärer Monamine, aus welchen letztere durch Destillation mit Kalilauge leicht abzuscheiden sind, z. B.:

$$NH(CH^3)^2 + CH^3J = N(CH^3)^3HJ$$

Dimethylamin — Jodmethyl — Jodwasserstoffsaures Trimethylamin.

Die primären Monamine oder die Amidbasen oder Alkylamide, welche die einwerthige Amidogruppe: NH^2, enthalten, zerfallen bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Stickstoff, Wasser und einen einatomigen Alkohol, z. B.:

$$NH^2CH^3 + HNO^2 = CH^3.OH + 2N + H^2O$$

Methylamin — Salpetrige Säure — Methylalkohol — Stickstoff — Wasser.

Die primären Monamine liefern die Isonitrilreaction (siehe S. 144), ferner lassen sie sich leicht in Senföle verwandeln (siehe dort). Beide Reactionen dienen zu ihrer Erkennung. Sie verbinden sich zunächst nur mit einem

Molecüle eines Jodalkyls zu jodwasserstoffsauren Salzen secundärer Monamine, z. B.:

$$NH^2CH^3 + CH^3J = NH(CH^3)^2HJ$$

Methylamin — Jodmethyl — Jodwasserstoffsaures Dimethylamin.

Aus letzterer Verbindung kann dann die freie Base durch Destillation mit Kalilauge abgeschieden werden (Darstellungsweise secundärer Monamine).

Die primären Monamine entstehen, frei von secundären und tertiären Monaminen (vergl. S. 663), bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Nitrile (siehe dort), bei der Einwirkung von Salzsäure auf die Isonitrile (siehe dort), bei der Reduction der Nitroethane (siehe S. 564), bei der Reduction der Acetoxime (siehe S. 309) und der Aldoxime (siehe S. 283) mit Natriumamalgam und Essigsäure oder Zinkstaub und Essigsäure, z. B.:

$$(CH^3)^2C:N.OH + 4H = H^2O + (CH^3)^2CH.NH^2$$

Acetoxim — Isopropylamin.

Lässt man Brom in alkalischer Lösung auf die Säureamide mit weniger als fünf Kohlenstoffatomen (vergl. S. 316) einwirken, so entstehen zunächst Bromamide, die jedoch beim Erhitzen mit Kalilauge, unter CO^2-Abspaltung, primäre Aminbasen liefern, z. B.:

$$C^2H^5—CO.NH^2 + KOH + 2Br = C^2H^5—CO.NHBr + KBr + H^2O$$

Propionsäureamid — Propionsäure-Bromamid.

$$C^2H^5—CO.NHBr + 3KOH = C^2H^5.NH^2 + K^2CO^3 + KBr + H^2O$$

Aethylamin.

Auch durch Erhitzen der Salpetersäureäther mit alkoholischem Ammoniak werden primäre Monamine gebildet, z. B.:

$$C^2H^5.NO^3 + 2NH^3 = C^2H^5.NH^2 + NH^4.NO^3$$

Salpeters. Aethyläther — Aethylamin.

Die Zahl der Metamerien, welche bei den Aminbasen theoretisch möglich sind, ist eine sehr grosse, indem dieselben nicht allein bedingt werden durch die verschiedene Structur der Alkoholradicale, sondern auch durch die Anzahl, welche von letzteren in das Ammoniakmolecül substituirend eingetreten ist, z. B.:

$$N\begin{cases}C^3H^7\\H\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}C^2H^5\\CH^3\\H\end{cases} \qquad N\begin{cases}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Propyl- und Isopropylamin — Aethyl-Methylamin — Trimethylamin.

Methylamin: NH^2CH^3. Das Methylamin findet sich im freien Zustande im Steinkohlentheeröl, im Thieröl, im rohen Holzgeist und im Destillat der Schlempe; als Salz kommt es vor in der Heringslake und in dem Kraute von *Mercurialis annua* und *perennis* (Mercurialin). Es entsteht ferner bei der trockenen Destillation verschiedener Alkaloide mit festem Kalihydrat, wie z. B. Coffeïn, Theobromin, Codeïn, Morphin, Narcotin, sowie bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) auf Blausäure und Chlorpikrin.

Zur Darstellung des Methylamins versetzt man in der Kälte eine Mischung gleicher Molecüle Acetamid und Brom mit Kalilauge von 10 Proc. bis zur Gelbfärbung und lässt alsdann diese Mischung in eine auf 60 bis 70° C. erwärmte concentrirte Lösung von drei Molecülen KOH fliessen. Nach kurzem

Digeriren ist das gebildete Methylamin dann durch stärkeres Erwärmen auszutreiben. Ueber den Vorgang hierbei siehe oben.

Das Methylamin ist ein farbloses, brennbares Gas von stark ammoniakalischem, schwach heringsartigem Geruche. Durch starke Abkühlung wird es flüssig; Siedepunkt — 6° C. Es ist das in Wasser löslichste aller bisher bekannten Gase: 1 Vol. Wasser von 12° absorbirt 1150 Vol. Methylamingas. Die wässerige Methylaminlösung zeigt in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit der des Ammoniaks, löst jedoch nicht frisch gefälltes Kobalt- und Nickelhydroxydul, ebenso wenig Cadmiumhydroxyd, im Ueberschusse zugesetzt, wieder auf. Jod scheidet aus wässeriger Lösung einen rothen Niederschlag: $CH^3 . NJ^2$, aus. Mit Säuren verbindet sich das Methylamin durch directe Addition zu leicht löslichen, an der Luft zerfliesslichen Salzen. Das Methylaminplatinchlorid: $(NH^2 . CH^3, HCl)^2 PtCl^4$, bildet hexagonale, gelbe Täfelchen oder Blättchen, das Methylamingoldchlorid: $NH^2 . CH^3, HCl + AuCl^3 + H^2O$, gelbe Nadeln.

Das Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, kommt in der Heringslake vor, es siedet bei + 7,2° C. Dasselbe wird am leichtesten rein erhalten durch Kochen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin (aus salzsaurem Dimethylanilin und KNO^2 in wässeriger Lösung darstellbar) mit Natronlauge.

Trimethylamin: $N(CH^3)^3$.

Moleculargewicht: 59.

(In 100 Theilen, N: 23,73; C: 61,02; H: 15,25.)

Syn.: Trimethylaminum (Propylamin, *Propylaminum*).

Das Trimethylamin, welches früher mit dem ihm metameren Propylamin: $NH^2 . C^3H^7$, verwechselt und daher auch als Propylamin bezeichnet wurde, kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Im freien Zustande findet es sich in der Heringslake, in dem Kraute von *Chenopodium vulvaria*, in den Blüthen von *Crataegus oxyacantha*, im Steinkohlentheeröl und im Thieröl. Im gebundenen Zustande kommt es vor in den Chamillenblüthen, in den Arnicablüthen, im Kraute vieler Chenopodiumarten, in den Runkelrübenblättern, im Hopfen, im Mutterkorn, im Fliegenschwamme, in der Rübenmelasse, im Leberthran, im Harn etc. Bei einem Theile dieser Vorkommnisse dürfte es sich um ein Zersetzungsproduct des Cholins, Betaïns und verwandter Körper, welches erst bei der Darstellung durch Kali- oder Natronlauge gebildet wird, handeln.

Das Trimethylamin wird gebildet bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Narcotin und Codeïn, beim Erhitzen von Cholin, sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak (vergl. S. 663). Beträchtliche Mengen Trimethylamin entstehen bei der trockenen Destillation der Schlempe (vergl. S. 137).

Darstellung. Um Trimethylamin im pharmaceutischen Laboratorium zu arzneilichen Zwecken darzustellen, versetze man Heringslake mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction, und unterwerfe das Gemisch in einer Retorte oder einer Destillirblase, welche mit guter Kühlvorrichtung versehen ist, so lange der Destillation, als noch eine heringsartig riechende, alkalisch reagirende Flüssigkeit übergeht, welche am geeignetsten direct in Salzsäure eingeleitet wird. Das so gewonnene Destillat werde zur Trockne verdampft und alsdann der im Wesentlichen aus Chlorammonium und salzsaurem Trimethylamin bestehende Verdampfungsrückstand mit starkem, kaltem Alkohol, welcher das Chlorammonium nur sehr wenig löst, extrahirt. Die auf diese Weise gewonnene Trimethylaminsalzlösung verdampfe man zur Trockne,

extrahire den Verdampfungsrückstand von Neuem mit starkem Alkohol, verdampfe das Filtrat abermals zur Trockne und unterwerfe schliesslich 1 Thl. des hierbei verbliebenen salzsauren Trimethylamins mit 1 Thl. Aetznatron und 4 Thln. Wasser der Destillation. Das Uebergehende fange man unter sorgfältiger Abkühlung in 1 Thl. destillirten Wassers auf (siehe Fig. 99 oder 100 a. S. 278 im I. anorgan. Theile) und verdünne endlich das Destillat bis zum specif. Gewichte 0,975 bei 15° C., entsprechend einem Gehalte von 10 Proc. $N(CH^3)^3$.

Zur Darstellung des wasserfreien Trimethylamins verfahre man entsprechend der Bereitung des wasserfreien Ammoniaks, vergl. I. anorgan. Theil, S. 275.

Das aus der Heringslake nach obigen Angaben dargestellte Trimethylamin enthält noch kleine Mengen von Methylamin und Dimethylamin, sowie vielleicht auch von kohlenstoffreicheren Aminbasen. Chemisch rein wird Trimethylamin leicht erhalten durch trockene Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd (siehe unten).

Eigenschaften. Das reine Trimethylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stark alkalisch reagirendes, ammoniakalisch-heringsartig riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas, welches bei niedriger Temperatur sich zu einer bei + 3,5° C. siedenden Flüssigkeit verdichtet. Das dem Trimethylamin metamere Propylamin: $NH^2.C^3H^7$, siedet erst bei 49° C. Die Salze des Trimethylamins sind zerfliesslich und in Alkohol löslich. Das Trimethylaminplatinchlorid: $[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$, bildet orangerothe Octaëder, das Trimethylamingoldchlorid: $[N(CH^3)^3HCl + AuCl^3]$, gelbe, schwer lösliche Nadeln. Mit Jodmethyl verbindet sich das Trimethylamin direct zu festem, in farblosen Prismen krystallisirendem Tetramethylammoniumjodid: $N(CH^3)^4J$, welches durch feuchtes Silberoxyd in das krystallinische, zerfliessliche Tetramethylammoniumhydroxyd: $N(CH^3)^4.OH$, übergeht.

Die wässerige, zehnprocentige Lösung des Trimethylamins findet zeitweilig beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Trimethylaminlösung sei ungefärbt. Nach der Neutralisation mit Salzsäure, Eindampfen im Wasserbade und vollständigem Austrocknen über Schwefelsäure liefere dieselbe (2 bis 3 g) einen weissen, in absolutem Alkohol vollkommen löslichen Rückstand. Der Gehalt der Trimethylaminlösung lässt sich maassanalytisch, ähnlich wie der der Ammoniakflüssigkeit (siehe I. anorgan. Theil, S. 535) feststellen. 1 ccm Normal-Salzsäure = 0,059 g $N(CH^3)^3$.

Die Trimethylaminlösung werde in gut mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Das Aethylamin: $NH^2.C^2H^5$, siedet bei + 18° C.; das Diäthylamin: $NH(C^2H^5)^2$, bei 57° C.; das Triäthylamin: $N(C^2H^5)^3$, bei 89° C.; das Propylamin: $NH^2.C^3H^7$, bei 49° C.; das Isopropylamin: $NH^2.C^3H^7$, bei 32° C.; das Normal-Butylamin: $NH^2.C^4H^9$, bei 76° C.; das Isobutylamin: $NH^2.C^4H^9$, bei 67° C.; das Isoamylamin: $NH^2.C^5H^{11}$, bei 95° C.; Allylamin: $NH^2.C^3H^5$, siedet bei 58° C.; Diallylamin: $NH(C^3H^5)^2$, bei 111° C.; Triallylamin: $N(C^3H^5)^3$, bei 150° C.

Aehnlich wie sich die Monamine vom Ammoniak: NH^3, ableiten, leiten sich die Phosphine oder die Phosphorbasen vom Phosphorwasserstoff: PH^3, ab. Dieselben entstehen bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Jodalkyle, oder von Phosphoniumjodid: PH^4J, auf ein Gemisch von Zinkoxyd und Jodalkyl. Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, flüchtige, in

Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten von betäubendem Geruche. Im Vergleich mit den Monaminen tragen sie nur noch den Charakter schwacher Basen. An der Luft oxydiren sie sich leicht, häufig sogar unter Selbstentzündung.

Das Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3$, welches eine farblose, bei 127° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,812 bei 12° bildet, ist ein höchst empfindliches Reagens auf Schwefelkohlenstoff (siehe unter Allylsenföl), mit dem es sich zu schön morgenrothen Prismen: $P(C^2H^5)^3CS^2$, vereinigt.

Die den Monaminen entsprechenden, vom Arsenwasserstoff: AsH^3, bezüglich vom Antimonwasserstoff: SbH^3, sich ableitenden Arsine und Stibine, von denen nur tertiäre Verbindungen bekannt sind, tragen keinen basischen Charakter mehr. Sie entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Arsennatrium: $AsNa^3$, bezüglich auf Antimonkalium: SbK^3.

Cholin: $C^5H^{15}NO^2$.

Syn.: Sinkalin, Bilineurin, Amanitin, Trimethyl-Aethylen-Hydrat-Ammoniumhydroxyd, Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumhydroxyd.

Das Cholin ist zuerst in der Galle aufgefunden und daher mit diesem Namen bezeichnet worden; später wurde es als das Zersetzungsproduct des im Gehirn, im Nervenmark, im Eidotter und in verschiedenen Pflanzen vorkommenden Lecithins (s. S. 615) bekannt. Es findet sich ferner, als Amanitin bezeichnet, im Fliegenschwamme, *Agaricus muscarius*, und tritt als Spaltungsproduct des in dem weissen Senfe enthaltenen Alkaloids Sinapin auf — Sinkalin —.

In der neueren Zeit ist das Cholin in einer Reihe von thierischen und besonders von pflanzlichen Materialien aufgefunden worden, jedoch ist es fraglich, ob das abgeschiedene Cholin bereits als solches hierin vorhanden war oder erst als ein Zersetzungsproduct der weit verbreiteten Lecithine entstanden ist. Cholin wurde z. B. dargestellt aus menschlichen Placenten, aus ein bis zwei Tage alten Leichen, aus dem Blute, aus Heringslake, aus Baumwollen-Buchen-, Wicken-, Bockshornsamen, aus *Secale cornutum*, *Boletus luridus*, *Helvella esculenta*, aus Rüben, Hopfen, Belladonna, Hyoscyamus, Scopolia, Calmuswurzel, Lupinen- und Kürbiskeimlingen, Ilexblättern (*Ilex paraguayensis*) und aus anderen pflanzlichen Materialien.

Das Cholin ist seiner Constitution nach aufzufassen als Ammoniumhydroxyd: $NH^4.OH$, in dem ein Atom Wasserstoff durch Oxäthyl: $C^2H^4.OH$, und drei Atome Wasserstoff durch Methyl: CH^3, ersetzt sind:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\\H\\OH\end{cases} \qquad\qquad N\begin{cases}C^2H^4.OH\\CH^3\\CH^3\\CH^3\\OH\end{cases}$$

Ammoniumhydroxyd — Trimethyl-Oxäthyl-Ammoniumhydroxyd.

Entsprechend dieser Auffassungsweise kann das Cholin synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Aethylenoxyd: C^2H^4O, oder Aethylenchlorhydrin: $C^2H^4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}$, auf Trimethylamin: $N(CH^3)^3$:

$$\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\!\!>O + N(CH^3)^3 + H^2O = N\begin{cases}C^2H^4.OH\\\equiv(CH^3)^3\\OH\end{cases}$$

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + N(CH^3)^3 = N\begin{array}{l} \diagup C^2H^4.OH \\ \equiv (CH^3)^3 \\ \diagdown Cl \end{array}.$$

Aethylenoxyd verbindet sich mit Trimethylamin in concentrirter wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Cholin, wogegen Aethylenchlorhydrin zur Bildung von salzsaurem Cholin mit alkoholischer Trimethylaminlösung in äquivalenter Menge auf 100° C. erhitzt werden muss.

Zur Darstellung des naturellen, mit dem synthetischen jedoch identischen Cholins verwendet man am geeignetsten die Eidotter. Dieselben werden zu diesem Zwecke im zerkleinerten Zustande zunächst wiederholt mit Aether und alsdann mit heissem Alkohol extrahirt, die so gewonnenen Auszüge hierauf mit einander gemischt und der Aetherweingeist davon abdestillirt. Der hierbei verbleibende Rückstand ist zur Zerlegung des darin enthaltenen Lecithins sodann eine Stunde lang mit überschüssigem Barytwasser zu kochen, der Barytüberschuss hierauf durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid zu entfernen und die filtrirte Flüssigkeit schliesslich bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Syrupconsistenz einzudampfen. Der Verdampfungsrückstand werde alsdann mit absolutem Alkohol extrahirt, die erzielte Lösung A mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid im Ueberschusse versetzt. Der hierdurch gebildete gelbe Niederschlag von Cholin-Platinchlorid ist zu sammeln, mit Alkohol zu waschen, mit der wässerigen Lösung einer äquivalenten Menge Chlorkaliums einzudampfen und das so erzeugte salzsaure Cholin durch absoluten Alkohol zu extrahiren. Letzteres bleibt beim Verdunsten dieser Lösung bei 50 bis 60° und schliesslich im Vacuum als eine weisse, krystallinische Masse: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)Cl$, zurück, deren wässerige Lösung durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd leicht in eine solche der freien Base: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH).OH$, übergeführt werden kann. Durch Verdunsten dieser Lösung bei 50 bis 60° C., und schliesslich im Vacuum, kann endlich das Cholin im reinen Zustande erhalten werden.

Das Cholin kann aus obiger alkoholischer Lösung A auch mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung (im Ueberschuss) als Quecksilberdoppelsalz gefällt, letzteres dann mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Auflösen in Wasser durch H^2S zerlegt werden. Die abermals filtrirte Lösung ist hierauf bei mässiger Wärme einzudampfen und wie oben erörtert zu behandeln.

Das Cholin bildet eine farblose, syrupdicke, stark alkalisch reagirende, nicht giftige, hygroskopische Masse, welche aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und sich damit zu einem Carbonat verbindet. In Wasser und in Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Kocht man die concentrirte wässerige Lösung des Cholins, so zerfällt letzteres in Trimethylamin, Aethylenoxyd und Aethylenglycol. Concentrirte Salpetersäure führt das wasserfreie chlorwasserstoffsaure Cholin in das giftige Pseudomuscarin über, welches dem Muscarin, dem Alkaloid des Fliegenschwammes, chemisch und physiologisch sehr nahe steht, während bei gemässigter Oxydation das nicht giftige Betaïn (siehe S. 385) gebildet wird:

$$N\begin{array}{l} \diagup CH^2-CH^2.OH \\ \equiv (CH^3)^3 \\ \diagdown OH \end{array} \qquad N\begin{array}{l} \diagup CH^2-CH(OH)^2 \\ \equiv (CH^3)^3 \\ \diagdown OH \end{array} \qquad N\begin{array}{l} \diagup CH^2-CO.OH \\ \equiv (CH^3)^3 \\ \diagdown OH \end{array}$$

Cholin	Pseudomuscarin	Betaïn
$C^5H^{15}NO^2$	$C^5H^{15}NO^3$	$C^5H^{13}NO^3$.

Die Umwandlung des Cholins in Pseudomuscarin und in Betaïn erfolgt noch leichter durch Einwirkung der Salpetersäure auf Cholinplatinchlorid. Das Platindoppelsalz des Pseudomuscarins: $[C^5H^{14}NO^2.Cl]^2 + PtCl^4$

$+ 2H^2O$, bildet rothgelbe Octaëder; das Golddoppelsalz: $C^5H^{14}NO^2.Cl + AuCl^3$, gelbe Nadeln.

Das salzsaure Cholin: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)Cl$, das bromwasserstoffsaure Cholin: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)Br$, und das jodwasserstoffsaure Cholin: $N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)J$, bilden zerfliessliche, in Alkohol lösliche, feine Nadeln; das kohlensaure und schwefelsaure Cholin sind amorphe Salze. Das Platindoppelsalz des Cholins: $[N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)Cl]^2 + PtCl^4$, krystallisirt aus Wasser in rothgelben, monoklinen Tafeln; das Golddoppelsalz: $[N(CH^3)^3.(C^2H^4.OH)Cl] + AuCl^3$, in gelben, nadelförmigen Krystallen.

In naher Beziehung zum Cholin stehen der Betaïnaldehyd und das Isomuscarin (Oxycholin), die beide giftig wirken:

$$N \equiv \begin{cases} CH^2—COH \\ (CH^3)^3 \\ OH \end{cases} \qquad N \equiv \begin{cases} CH.OH—CH^2.OH \\ (CH^3)^3 \\ OH \end{cases}$$

Betaïnaldehyd Isomuscarin.

Der Betaïnaldehyd wird als zerfliessliches Sulfat erhalten, wenn das Additionsproduct von Monochloracetal (siehe S. 291) und Trimethylamin zwei Stunden lang mit überschüssigem Barytwasser gekocht und alsdann das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure entfernt wird. Das Platindoppelsalz: $[C^5H^{12}NO.Cl]^2 + PtCl^4 + 2H^2O$, bildet leicht lösliche, tafelförmige Krystalle; das Golddoppelsalz: $C^5H^{12}NO.Cl + AuCl^3$, gelbe Nadeln.

Das Isomuscarin entsteht durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Additionsproduct von Neurin (siehe unten) und unterchloriger Säure: HClO. Das Platindoppelsalz: $[C^5H^{14}NO^2.Cl]^2 + PtCl^4$, bildet octaëdrische Krystalle; das Golddoppelsalz: $C^5H^{14}NO^2.Cl + AuCl^3$, gelbe Nadeln.

Neurin: $N \equiv \begin{cases} C^2H^3 \\ (CH^3)^3 \\ OH \end{cases}$, Trimethyl-Vinyl-Ammoniumhydroxyd, entsteht neben Neuridin (siehe unten) bei fünf- bis sechstägiger Fäulniss von Fleisch (Wurstgift), sowie unter Umständen auch aus Cholin, unter dem Einflusse von Bacterien etc., durch Abspaltung von Wasser:

$$N \equiv \begin{cases} CH^2—CH^2.OH \\ (CH^3)^3 \\ OH \end{cases} = H^2O + N \equiv \begin{cases} CH=CH^2 \\ (CH^3)^3 \\ OH \end{cases}.$$

Zur Darstellung des Neurins erhitzt man Aethylenbromid mit alkoholischer Trimethylaminlösung einige Stunden lang in einem verschlossenen Gefässe auf 50 bis 60° C. und zerlegt dann das hierbei gebildete, durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht zu reinigende Trimethylaminäthylenbromid: $N(CH^3)^3C^2H^4Br^2$, in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd:

$$N(CH^3)^3C^2H^4Br^2 + Ag^2O = N(CH^3)^3C^2H^3.OH + 2AgBr.$$

Stark alkalisch reagirende, hygroskopische, stark giftig (curareartig) wirkende Masse. Beim Kochen der concentrirten Lösung wird es unter Entwickelung von Trimethylamin zersetzt. Das Platindoppelsalz: $[N(CH^3)^3C^2H^3Cl]^2 + PtCl^4$, bildet schwer lösliche, octaëdrische Krystalle; das Golddoppelsalz: $[N(CH^3)^3C^2H^3Cl] + AuCl^3$, gelbe, schwer lösliche Nadeln.

Vinylamin: $NH^2.C^2H^3$, entsteht nicht durch Einwirkung von Vinylbromid auf Ammoniak. Es wird als alkalisch reagirendes, ammoniakartig riechendes Gas erhalten durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Bromäthylamin: $CH^2Br—CH^2.NH^2$.

2. Diamine.

Wie bereits oben erwähnt, leiten sich die Diamine von zwei Molecülen Ammoniak: N^2H^6, ab. Je nachdem hierin zwei, vier oder sechs Atome Wasserstoff durch zweiwerthige Alkoholradicale (Alkylene) ersetzt sind, bezeichnet man dieselben, entsprechend den Monaminen, als primäre, secundäre, tertiäre Diamine.

Die als zweisäurige Basen fungirenden Diamine entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Alkylendibromide bei 100° C.

Das Aethylendiamin: $N^2H^4C^2H^4$, siedet bei 116,5° C.; das Diäthylendiamin: $N^2H^2(C^2H^4)^2$, bei 145 bis 146° C.; das Triäthylendiamin: $N^2(C^2H^4)^3$, bei 210° C.

Wird das salzsaure Aethylendiamin: $C^2H^4N^2H^4$, 2 HCl, der trockenen Destillation unterworfen, so wird salzsaures Diäthylendiamin (Piperazin) und Chlorammonium gebildet. Das Piperazin (siehe unten) ist nicht identisch mit dem Spermin: C^2H^5N, einer Base (nach Poehl $C^{10}H^{26}N^4$), welche, an Phosphorsäure gebunden, im menschlichen Sperma, im Kalbsherz und in der Kalbsleber enthalten ist, und welche sich bisweilen auch an der Oberfläche von pathologisch-anatomischen, unter Alkohol aufbewahrten Präparaten vorfindet. Stark alkalisch reagirende, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol fast unlösliche, feste Masse. Das Golddoppelsalz: C^2H^5N, HCl, $AuCl^3$, bildet goldgelbe Tafeln.

Das Diäthylendiamin: $NH{<}{CH^2{-}CH^2 \atop CH^2{-}CH^2}{>}NH$ (Piperazin), wird als Harnsäure lösendes Arzneimittel empfohlen. Dasselbe wird technisch dargestellt, indem man zunächst Diphenyldiäthylendiamin durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin bereitet, letzteres durch salpetrige Säure in die Dinitrosoverbindung überführt und diese durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Piperazin und Nitrosophenol spaltet. Auch durch Einwirkung von SO^2 kann aus der Dinitrosoverbindung Piperazin gewonnen werden. Aus dem Einwirkungsproducte von alkoholischem Ammoniak auf Aethylenbromid lässt sich Piperazin darstellen, indem man dasselbe durch N^2O^3 in die schwer lösliche, bei 154° C. schmelzende Dinitrosoverbindung: $C^4H^8(N.NO)^2$, verwandelt und letztere durch starke Salzsäure in salzsaures Piperazin und salpetrige Säure zerlegt.

$$C^6H^5.N{<}{CH^2{-}CH^2 \atop CH^2{-}CH^2}{>}N.C^6H^5$$

Diphenyldiäthylendiamin

$$C^6H^4(NO).N{<}{CH^2{-}CH^2 \atop CH^2{-}CH^2}{>}N.C^6H^4(NO)$$

Dinitrosoverbindung

$$C^6H^4{OH \atop NO} \qquad HN{<}{CH^2{-}CH^2 \atop CH^2{-}CH^2}{>}NH$$

Nitrosophenol — Piperazin

Das Diäthylendiamin (Piperazin) krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, bei 104° C. schmelzenden, etwas hygroskopischen Blättern von alkalischer Reaction. Es siedet bei 145 bis 146° C. Durch Destillation über Zinkstaub geht es in Pyrazin: $C^4H^4N^2$, über, eine Base, welche aus Wasser in farblosen, bei 55° C. schmelzenden, sehr flüchtigen (Siedep. 115° C.) Prismen krystallisirt. Durch Reduction (Natrium und Alkohol) geht das Pyrazin wieder in Piperazin über. Das salzsaure Piperazin: $C^4H^{10}N^2$, 2 HCl + H^2O, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Nadeln.

Zum Nachweis des Piperazins im Harn kann die Fällbarkeit durch Pikrinsäure und durch Wismuthjodidjodkalium dienen.

Als Lycetol wird das weinsaure Dimethylpiperazin:

$(C^2H^4)^2(N.CH^3)^2$, $C^4H^6O^6$, bezeichnet. Das Dimethylpiperazin resultirt als ein bei 153 bis 158° C. siedendes Oel beim Kochen von Piperazin mit methylschwefelsaurem Kalium: CH^3KSO^4, in wässeriger Lösung.

Lysidin oder Methylglyoxalidin: $C^4H^8N^2$ oder $\begin{matrix}CH^2.NH \\ | \\ CH^2.N\end{matrix}\!\!>\!C.CH^3$, ebenso wie Lycetol und Piperazin als Harnsäure lösendes Arzneimittel empfohlen, entsteht durch trockene Destillation von 1 Mol. salzsaurem Aethylendiamin mit 2 Mol. Natriumacetat. Starke, einsäurige, sehr zerfliessliche Base, die bei 105° C. schmilzt und bei 195 bis 198° C. siedet. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Das weinsaure Lysidin: $C^4H^8N^2$, $C^4H^6O^6$, bildet durchsichtige Krystalle.

Trimethylendiamin: $C^3H^6(NH^2)^2$, aus Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak dargestellt, ist eine bei 135 bis 136° C. siedende Flüssigkeit. Das salzsaure Salz liefert bei der trockenen Destillation NH^4Cl und Trimethylenimid: $C^3H^6.NH$, vom Siedep. 66 bis 70° C.

Tetramethylendiamin: $C^4H^8(NH^2)^2$, Putrescin, findet sich unter den Producten der Fäulniss von Eiweisskörpern, besonders in Leichen, sowie im Harn bei Cystinurie. Künstlich wird dasselbe durch Reduction von Aethylencyanid: $C^2H^4(CN)^2$, oder von Pyrroldioxim (durch Einwirkung von $NH^2.OH$ auf Pyrrol darstellbar) durch Natrium (in Lösung in absolutem Alkohol) erhalten. Piperidinartig riechende, bei 158° siedende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und dann erst wieder bei 23 bis 24° C. schmilzt. Nicht giftig. Das Hydrochlorid liefert bei der trockenen Destillation NH^4Cl und Tetramethylenimid: $C^4H^8.NH$, Pyrrolidin (siehe dort).

Pentamethylendiamin: $C^5H^{10}(NH^2)^2$, Cadaverin, findet sich unter den Fäulnissproducten des Eiweisses, im Pankreasinfusum, im Darminhalt, sowie im Harn bei Cystinurie. Künstlich wird es durch Reduction von Trimethylencyanid: $C^3H^6(CN)^2$, mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Piperidinartig riechende, bei 178 bis 179° C. siedende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Durch trockene Destillation von salzsaurem Pentamethylendiamin entsteht Chlorammonium und salzsaures Piperidin: $C^5H^{10}.NH$, HCl. Das Pentamethylendiamin ist nicht giftig.

Neuridin: $C^5H^{14}N^2$, isomer mit Pentamethylendiamin, findet sich im frischen Gehirn des Menschen, sowie in den Fäulnissproducten des Fleisches, der Fische, des Käses und des Leimes. Widrig riechende, gelatinöse Masse, welche leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether ist. Wird durch $HgCl^2$ gefällt. Nicht giftig.

Weitere, mit dem Neuridin und dem Pentamethylendiamin isomere Basen sind das Saprin: $C^5H^{14}N^2$, welches sich als ungiftiger Körper unter den Fäulnissproducten von Leichentheilen findet, und das Gerontin: $C^5H^{14}N^2$, welches in den Kernen der Leberzellen enthalten sein soll.

Zu dem Neurin, dem Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin, Neuridin und Saprin stehen vielleicht noch andere Basen in Beziehung, welche bei der Fäulniss der Eiweisskörper, besonders in Leichen, gebildet und mit dem Namen Leichenalkaloide oder Ptomaïne (siehe dort) bezeichnet werden, sowie Basen, welche in Culturen pathogener Bacterien entstehen und als solche vielleicht als die Ursache von gewissen Krankheiten anzusehen sind. Es gehören hierzu z. B. das Mydin: $C^8H^{11}NO$, und das stark toxische Mydatoxin: $C^6H^{13}NO^2$, des faulenden Fleisches, das Mytilotoxin: $C^6H^{15}NO^2$, der giftig

wirkenden Miesmuscheln, das Typhotoxin: $C^7H^{17}NO^2$, auf Fleisch durch den Typhusbacillus erzeugt, etc.

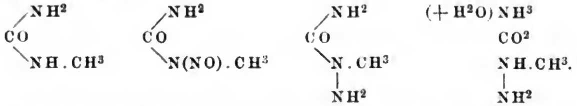
Die Triamine sind bis jetzt kaum bekannt.

Hydrazine.

Als Hydrazine bezeichnet man Basen, welche sich von dem Diamid oder Hydrazin: $H^2N—NH^2$ (s. S. 386), durch Ersatz von ein oder zwei Atomen Wasserstoff durch einwerthige Alkoholradicale (Alkyle) ableiten, z. B.:

$(CH^3)NH—NH^2$	$(CH^3)^2N—NH^2$
Methylhydrazin	Dimethylhydrazin.

Zur Darstellung der monoalkylirten Hydrazine führt man die Monoalkylharnstoffe durch Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrosoverbindungen über, reducirt diese mit Zinkstaub und Essigsäure zu Harnstoffhydrazinen und zersetzt letztere durch Kochen mit Salzsäure oder Kalilauge in CO^2, NH^3 und Alkylhydrazin, z. B.:



Die zweifach alkylirten Hydrazine entstehen durch Reduction der Nitrosamine (s. S. 664). Die Hydrazine sind starke Basen, die sich mit ein und zwei Molecülen einbasischer Säuren zu Salzen verbinden. In ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften haben die Hydrazine viel Aehnlichkeit mit den Aminbasen. Sie unterscheiden sich jedoch von letzteren durch die Fähigkeit, alkalische Kupferlösung zu reduciren. Die monoalkylirten Hydrazine reduciren schon in der Kälte, die dialkylirten Hydrazine erst in der Wärme.

Methylhydrazin: $(CH^3)HN—NH^2$ (Siedep. 87° C.), Aethylhydrazin: $(C^2H^5)HN—NH^2$ (Siedep. 100° C.), Dimethylhydrazin: $(CH^3)^2N—NH^2$ (Siedep. 62,5° C.), und Diäthylhydrazin: $(C^2H^5)^2N—NH^2$ (Siedep. 97° C.), sind farblose, ammoniakalisch riechende, specifisch leichte (0,8 bis 0,9), in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten.

Ueber Phenylhydrazin: $C^6H^5.HN—NH^2$, siehe Benzolderivate.

Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen werden Verbindungen bezeichnet, welche die Metalle mit einwerthigen Alkoholradicalen, Alkylen, liefern. Dieselben stellen sich den Arsinen und Stibinen (s. S. 668) zur Seite. Die meisten metallorganischen Verbindungen werden durch directe Einwirkung der Metalle selbst oder deren Natriumlegirungen auf die Jod- oder Bromalkyle gewonnen, z. B.:

$$2\,C^2H^5.J + 2\,Zn = Zn(C^2H^5)^2 + ZnJ^2.$$

Zinkmethyl: $Zn(CH^3)^2$, und Zinkäthyl: $Zn(C^2H^5)^2$, sind farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeiten, die bei 46° C., bezüglich bei 118° C. sieden.

Quecksilbermethyl: $Hg(CH^3)^2$, und Quecksilberäthyl: $Hg(C^2H^5)^2$, sind schwere, farblose, äusserst giftige Flüssigkeiten, welche bei 95° C., bezüglich bei 159° C. sieden.

Alkylverbindungen des Kaliums und Natriums sind im isolirten Zustande nicht bekannt. Sie scheinen unter Abscheidung von Zink zu entstehen bei der Einwirkung von Kalium und Natrium auf die Zinkalkyle.

o) Cyanverbindungen.

Als Cyanverbindungen bezeichnet man eine Anzahl organischer Körper, welche das einwerthige, im freien Zustande nicht existirende Radical $\overset{|}{C}N$: Cyan (von χυανός, blau), abgekürzt $\overset{|}{C}y$, enthalten. Die Cyangruppe CN zeigt in ihrem chemischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod, indem sie mit Wasserstoff eine den Halogenwasserstoffsäuren entsprechende einbasische Säure bildet und sich direct mit Metallen zu Salzen verbindet, die den Haloidsalzen sehr ähnlich sind.

Die Gruppe CN kann in den Cyanverbindungen in zwei isomeren Modificationen auftreten, je nachdem die damit vereinigten Elemente oder Radicale mit dem Kohlenstoff- oder mit dem Stickstoffatom in Verbindung stehen (M = einwerthiges Metall):

$$\begin{array}{c} C\equiv N \\ | \\ M \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} N\equiv C \\ | \\ M \end{array}.$$

Das Radical $\underset{|}{C}\equiv N$, welches in den Metallverbindungen des Cyans hauptsächlich und in den Cyanverbindungen organischer Reste sehr häufig vorkommt, bezeichnet man als echtes oder eigentliches Cyan, oder auch als Carbonitril, während das isomere Radical $N\equiv\underset{|}{C}$, dessen Vorkommen bisher namentlich in Cyanverbindungen organischer Reste mit Sicherheit bekannt ist, als Isocyan, Pseudocyan, oder auch als Carbylamin benannt wird (s. unter Nitrile und Isonitrile).

Cyangas oder Dicyan: C^2N^2 oder NC—CN (freies Cyan), von Gay-Lussac im Jahre 1815 entdeckt, findet sich in geringer Menge in den Hohofengasen. Künstlich wird es dargestellt durch Glühen von Quecksilbercyanid:

$$Hg(CN)^2 = Hg + C^2N^2.$$

Bei dieser Darstellung verbleibt in dem Entwickelungsgefässe ein polymeres Cyan als eine lockere, braunschwarze Substanz, das Paracyan: $(C^2N^2)^n$, welches erst bei starker Glühhitze in Dicyan übergeht. Leichter erfolgt die Zersetzung des $Hg(CN)^2$ bei Zusatz von $HgCl^2$:

$$Hg(CN)^2 + HgCl^2 = C^2N^2 + Hg^2Cl^2.$$

Auf nassem Wege wird Dicyan erhalten durch Erwärmen einer Lösung von $CuSO^4$ und KCN:

$$2\,CuSO^4 + 4\,KCN = Cu^2(CN)^2 + C^2N^2 + 2\,K^2SO^4.$$

Auch durch Ueberspringen elektrischer Funken zwischen Kohleelektroden in einer Stickstoffatmosphäre wird Dicyan in geringer Menge gebildet.

Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich stechend riechendes, giftiges Gas vom specif. Gewichte 1,806 (Luft = 1), welches sich bei — 25° C. zu einer bei — 21° C. siedenden und bei — 34° C. krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit vom specif. Gewichte 0,866 (Wasser = 1) verdichtet. Entzündet, verbrennt es mit pfirsichblüthrother Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Stickstoff. Wasser löst davon 4 bis 5, Alkohol 22 bis 23 Volume. Werden diese Lösungen des Dicyans längere Zeit aufbewahrt, so färben sie sich unter Abscheidung braunschwarzer Flocken von sogenannter Azulmsäure: $C^4H^5N^5O$ (?), während in der Lösung sich Ammoniumcarbonat, Ammoniumformiat, Harnstoff und besonders Ammoniumoxalat befindet. Da auch umgekehrt das Ammoniumoxalat durch Erhitzen mit P^2O^5 oder durch Glühen in Dicyan verwandelt werden kann:

$$\begin{matrix} CO.ONH^4 \\ | \\ CO.ONH^4 \end{matrix} = 4\,H^2O + \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix},$$

so betrachtet man das Dicyan als das Nitril der Oxalsäure (s. Nitrile). Kaliummetall verbrennt im Dicyangase direct zu Cyankalium. Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich das Dicyan direct zu gelben, bezüglich rothen Krystallen von Flaveanwasserstoff: $C^2N^2.H^2S$ oder $CN—CS—NH^2$, und Rubeanwasserstoff: $C^2N^2(H^2S)^2$ oder $NH^2.CS—CS—NH^2$. Beim Einleiten des Dicyans in concentrirte Salzsäure entsteht Oxamid, beim Einleiten in erwärmte Jodwasserstoffsäure Glycocoll. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht das Dicyan in Aethylendiamin: $C^2H^4(NH^2)^2$, über.

Cyanwasserstoff: HCN oder H—C≡N.

Moleculargewicht: 27.

(In 100 Theilen: C: 44,45; N: 51,85; H: 3,70.)

Syn.: Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.

Geschichtliches. Der Cyanwasserstoff ist im Jahre 1782 von Scheele entdeckt, jedoch erst durch Gay-Lussac im Jahre 1811 im wasserfreien Zustande dargestellt.

Der Cyanwasserstoff findet sich nach M. Greshoff frei im Fruchtkolben einiger javanischer Aroideen, im Fruchtkern von *Pangium edule*, sowie in *Hydnocarpus imbrianus* und *alpinus* *). Auch im Tabaksrauch sind kleine Mengen von Cyanwasserstoff enthalten. Er entsteht als Spaltungsproduct aus Amygdalin enthaltenden Pflanzenstoffen, besonders der Samen, Blätter und Rinden vieler Sträucher und Bäume der Familien der Pomaceen und Prunaceen (wie bittere Mandeln, Kirschlorbeerblätter, Steinobstkerne etc.), wenn dieselben im zerkleinerten Zustande mit Wasser und einem Fermente (Emulsin) in Berührung kommen (s. Bittermandelwasser). Auch Angehörige anderer Pflanzenfamilien liefern bei der Destillation mit Wasser, meist jedoch aus nicht näher bekannten Ursachen, cyanwasserstoffhaltige Destillate, z. B. die Samen von *Chardinia xeranthemoides* (einer Composite), der Leinsamen, die Wickensamen, das Kraut

*) Nach Guldensteden-Egeling soll Cyanwasserstoff von den Hautdrüsen gewisser Tausendfüssler (*Fontaria gracilis*), wenn dieselben gereizt werden, zur Ausscheidung gelangen.

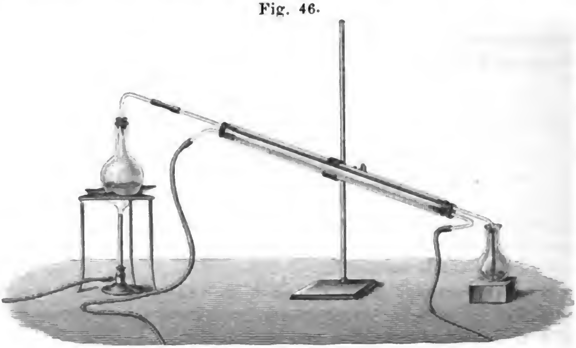
von *Arum maculatum*, von *Ribes aureus*, von *Aquilegia vulgaris*, von *Ipomoca dissecta* (einer Convolvulacee), der Herbstmusseron (*Marasmus oreades*) etc. Ob in der Wurzel von *Jatropha Manihot* (einer Euphorbiacee), welche beim Zerreiben mit Wasser viel Blausäure entwickelt, ebenfalls Amygdalin enthalten ist, ist nicht bekannt. Cyanwasserstoff wird ferner gebildet aus Dicyan und Wasserstoff, unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung, beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, wie z. B. auf Aethylalkohol, s. S. 566, bei der Zersetzung des Chloroforms durch Ammoniak, s. S. 143, etc.

Darstellung. Um die Cyanwasserstoffsäure darzustellen, destillirt man Cyankalium mit einer Mineralsäure, z. B.:

$$KCN + HCl = HCN + KCl,$$

oder man geht zweckmässiger vom Ferrocyankalium aus, indem man dieses mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Zu diesem Behufe

Fig. 46.



übergiesst man in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben (s. Fig. 46) 10 Thle. grob gepulverten Ferrocyankaliums mit einem erkalteten Gemische aus 7 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 20 bis 30 Thln. Wasser, und destillirt vorsichtig bei mässigem Feuer im Sandbade. Zur vollständigen Verdichtung der entweichenden Blausäuredämpfe bringe man in die Vorlage etwas Wasser und lasse in letzteres die Mündung der Kühlröhre eintauchen. Bei der Darstellung grösserer Mengen von Cyanwasserstoffsäure wendet man zweckmässig eine Retorte an, deren Hals in einem Winkel von 45 Grad in die Höhe gerichtet und mit welchem dann absteigend ein Kühler, dessen Rohr in wenig Wasser eintaucht (s. Fig. 46), verbunden ist. Um das lästige Stossen der siedenden Mischung zu vermeiden, leitet man in dieselbe durch ein in den Tubus der Retorte eingesetztes, bis auf den Boden der Retorte reichendes Glasrohr einen langsamen Kohlensäurestrom oder Luftstrom. Je nach der Menge des vorgelegten Wassers resultirt auf diese Weise eine mehr oder minder concentrirte wässerige Lösung von Cyanwasserstoff.

Zur Darstellung des reinen, wasserfreien Cyanwasserstoffs verdünne man die zur Destillation erforderliche Schwefelsäure nur mit der doppelten Menge Wassers, leite die entweichenden Dämpfe durch ein U-förmiges, mit Chlorcalcium gefülltes, in Wasser von 30° C. eintauchendes Rohr und lasse sie von da aus in eine durch eine Kältemischung abgekühlte Vorlage gelangen.

In Anbetracht der starken Giftigkeit des Cyanwasserstoffdampfes gelange die Darstellung concentrirter oder wasserfreier Blausäure nur in gut ventilirten Räumen und unter Anwendung grosser Vorsicht zur Ausführung.

Eigenschaften. Der reine Cyanwasserstoff ist eine farblose, bewegliche, ausserordentlich giftige, bei 26,5° C. siedende, bei — 15° C. zu einer faserigen Krystallmasse erstarrende Flüssigkeit von 0,6969 specif. Gewicht bei + 18° C. Er besitzt einen bittermandelartigen, betäubenden Geruch und brennt mit schwach violett gefärbter Flamme. In Wasser und in Alkohol ist der Cyanwasserstoff in jedem Mengenverhältnisse löslich. Diese Lösungen, welche gewöhnlich als Cyanwasserstoffsäure oder als Blausäure bezeichnet werden, besitzen ebenfalls stark giftige Wirkung; sie zeigen, ebenso wie der Cyanwasserstoff selbst, nur schwach saure Reaction. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige Cyanwasserstofflösung unter Abscheidung brauner Flocken und unter Bildung von Ammoniumformiat eine Zersetzung. Ein geringer Zusatz einer Mineralsäure erhöht die Haltbarkeit der Blausäurelösung, wogegen durch Kochen mit ätzenden Alkalien oder durch Erwärmen mit starken Mineralsäuren die Umwandlung in Ammoniumformiat sehr beschleunigt wird. Da umgekehrt das Ammoniumformiat durch Erhitzen wieder in Cyanwasserstoff und Wasser gespalten wird:

$$H—CO . ONH^4 = 2H^2O + HCN,$$

so bezeichnet man den Cyanwasserstoff als das Nitril der Ameisensäure (siehe Nitrile). Nascirender Wasserstoff führt den Cyanwasserstoff in Methylamin über. Mit trockenem Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff vereinigt sich der gasförmige Cyanwasserstoff direct zu weissen, krystallinischen, sehr unbeständigen Verbindungen: HCN + HCl, HCN + HBr, HCN + HJ.

Trotzdem der Cyanwasserstoff den Charakter einer nur schwachen, und zwar einbasischen Säure besitzt, wirkt er doch auf Metalloxyde, unter Bildung von Cyaniden, ähnlich ein, wie die Halogenwasserstoffsäuren. Mit den Oxyden des Eisens setzt sich der Cyanwasserstoff leicht zu Berlinerblau um — daher der Name „Blausäure" —.

Erkennung. Zur Erkennung des Cyanwasserstoffs und der davon sich ableitenden Cyanide dienen folgende Reactionen:

1. Die Blausäurelösung oder die Lösung des zu prüfenden Cyanides werde mit Kalilauge stark alkalisch gemacht, hierauf mit etwas Eisenvitriollösung versetzt und damit einige Zeit digerirt. Wird alsdann die Flüssigkeit mit etwas Eisenchloridlösung vermischt und hierauf mit Salz-

säure stark angesäuert, so scheidet sich Berlinerblau als ein tiefblauer Niederschlag ab. Sind nur Spuren von Blausäure oder eines Cyanids vorhanden, so tritt bei obiger Prüfung zunächst nur eine grünliche Färbung auf, und es findet erst nach längerer Zeit eine Abscheidung blauer Flocken von Berlinerblau statt (Empfindlichkeitsgrenze 0,00003 g in 2 ccm Flüssigkeit):

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + KOH = \underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + H^2O$$

$$\underset{\text{Cyankalium}}{6\,KCN} + FeSO^4 = \underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} + K^2SO^4$$

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3\,K^4Fe(CN)^6} + 2\,Fe^2Cl^6 = \underset{\text{Berlinerblau.}}{Fe^4[Fe(CN)^6]^3} + 12\,KCl$$

2. Die mit Natronlauge neutralisirte Blausäurelösung oder die des zu prüfenden Cyanids werde mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums im Wasserbade zur Trockne oder besser nur bis zum Farbloswerden verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und alsdann mit Eisenchlorid versetzt. Eine hierbei eintretende blutrothe Färbung (Eisenrhodanid) zeigt die Anwesenheit der Blausäure, bezüglich eines Cyanids (noch in einer Verdünnung von 1 : 400 000) an:

$$\underset{\text{Cyannatrium}}{NaCN} + (NH^4)^2S^2 = \underset{\text{Rhodannatrium}}{NaCNS} + (NH^4)^2S$$

$$\underset{\text{Rhodannatrium}}{6\,NaCNS} + Fe^2Cl^6 = \underset{\text{Eisenrhodanid.}}{Fe^2(CNS)^6} + 6\,NaCl$$

3. Wird die mit Kalilauge alkalisch gemachte Blausäurelösung mit einigen Tropfen wässeriger Pikrinsäurelösung erwärmt, so tritt eine intensive Rothfärbung von gebildetem isopurpursaurem Kalium: $C^8H^4KN^5O^6$, auf.

4. Versetzt man eine verdünnte Blausäurelösung mit Kupferacetatlösung (1 : 10) und hierauf mit einem gleichen Volum wässeriger schwefliger Säure, so tritt, nachdem die Mischung annähernd mit Ammoniakflüssigkeit neutralisirt ist, eine Abscheidung von weissem Kupfercyanür: $Cu^2(CN)^2$, ein:

$$\underset{\text{Kupferacetat}}{2\,(C^2H^3O^2)^2Cu} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{2\,HCN} + H^2SO^3 + H^2O$$
$$= \underset{\text{Kupfercyanür}}{Cu^2(CN)^2} + H^2SO^4 + \underset{\text{Essigsäure.}}{4\,C^2H^4O^2}$$

5. Wird wässerige, verdünnte Blausäure mit einem Gemische gleicher Theile frisch bereiteter, alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) und Kupfersulfatlösung (1 : 400) überschichtet, so zeigt sich an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein blauer Ring (vergl. unten).

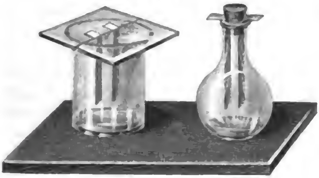
6. Versetzt man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung, 2 bis 4 Tropfen Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure, dass die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenoxydsalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist, erhitzt dann bis zum beginnenden Kochen und fällt nun das überschüssige Eisen aus der abgekühlten Mischung mit einigen Tropfen Ammoniak, so enthält das Filtrat bei Gegenwart von Blausäure alsdann Nitroprussidkalium. Fügt man daher zu dem Filtrat 1 bis 2 Tropfen verdünnten, farblosen Schwefelammoniums, so tritt eine schön violette Färbung ein (G. Vortmann).

Nachweis der Blausäure in toxikologischen Fällen.

Eine Vergiftung mit Blausäure oder mit Cyaniden macht sich bei letalem Ausgange schon durch die eigenthümlich hellrothe, durch die Bildung von Cyanmethämoglobin (siehe dort) bedingte Färbung des Blutes bemerkbar.

Behufs weiteren Nachweises von Blausäure oder von Cyaniden in toxikologischen Fällen, säure man eine kleine Probe des zerkleinerten Untersuchungsobjectes in einem verschliessbaren Gefässe mit Weinsäure an, verschliesse letzteres, nachdem an dem Stopfen ein je mit Kupfersulfatlösung (1 : 10 000) bestrichenes Jodkaliumstärkepapier und Guajakharzpapier befestigt ist (Fig. 47), und stelle es alsdann einige Zeit an einem mässig warmen Orte bei Seite. Macht sich auch nach mehrstündigem Stehen keine Blau-, bezüglich Violettfärbung obiger Reagenspapiere bemerkbar, so ist die Abwesenheit von Blausäure oder die eines Cyanids (mit Ausnahme von Quecksilbercyanid) dargethan. Treten dagegen jene Färbungen obiger Papiere auf, so können dieselben durch Blausäuredämpfe verursacht sein. Es wird jedoch hierdurch keineswegs schon der Beweis der Anwesenheit der Blausäure geliefert, da jene Färbungen auch durch Ozon, Chlor, Brom, salpetrige Säure etc. hervorgerufen werden können.

Fig. 47.



Die Blau- bezüglich Violettfärbung obiger Reagenspapiere beruht auf der ozonisirenden Wirkung der Blausäure:

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{12HCN} + \underset{\text{Kupfersulfat}}{9CuSO^4} + \underset{\text{Wasser}}{3H^2O}$$
$$= \underset{\text{Kupfercyanür}}{3Cu^2(CN)^2} + \underset{\text{Kupfercyanid}}{3Cu(CN)^2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{9H^2SO^4} + \underset{\text{Ozon.}}{O^3}$$

Die mit Jodkaliumstärkekleister, bezüglich mit frisch bereiteter alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) imprägnirten Papiere sind zunächst, vor Licht geschützt, zu trocknen und alsdann vor dem Gebrauche mit Kupfersulfatlösung (1 : 10 000) zu befeuchten.

Zum weiteren Nachweise der Blausäure säure man einen grösseren Theil des zerkleinerten und mit Wasser verdünnten Untersuchungsobjectes mit Weinsäure an und unterwerfe ihn in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben oder einer Retorte auf dem Sandbade der Destillation. Das Ende des Kühlrohres tauche in wenig Wasser ein (siehe Fig. 46). Da die Hauptmenge der hierbei übergehenden Blausäure sich in dem ersten Antheile des Destillats befindet, so ist letzteres fractionirt, und zwar cubikcentimeterweise, aufzufangen und alsdann zur weiteren Prüfung zu verwenden.

Ist die Menge der Blausäure in dem Destillate keine allzu geringe, so wird sich dieselbe schon durch den eigenthümlichen, bittermandelartigen Geruch bemerkbar machen. Zum weiteren Nachweise dienen alsdann die im Vorstehenden beschriebenen Reactionen, insbesondere die Berlinerblaureaction, sowie die kupferhaltigen Jodkaliumstärke- und Guajakharzpapiere. Liefert hierbei nur die Rhodanreaction ein positives Resultat, so ist hierdurch allein der Nachweis der Blausäure nicht erbracht, da Spuren von Rhodanverbindungen zu den normalen Bestandtheilen des menschlichen Organismus gehören.

Als Corpus delicti kann etwas von dem blausäurehaltigen Destillate oder besser noch etwas daraus dargestelltes Berlinerblau oder Cyansilber dienen.

Soll bei Gegenwart von Ferro- oder Ferricyankalium*) der Nachweis von freier Blausäure oder von einem Cyanide geführt werden, so scheide man erstere Verbindungen aus dem wässerigen, schwach angesäuerten Auszuge des Untersuchungsobjectes zunächst mittelst Eisenoxyd-, bezüglich Eisenoxydulsalzlösung ab, filtrire darauf die geklärte Flüssigkeit und unterwerfe schliesslich das Filtrat der Destillation.

Der Nachweis der Blausäure bei Gegenwart von Ferrocyankalium und Ferricyankalium kann nach Jaquemin auch in der Weise ausgeführt werden, dass man der zu destillirenden Masse eine concentrirte Lösung von Natriumbicarbonat in reichlicher Menge zusetzt. Die aus letzterem bei der Destillation frei gemachte Kohlensäure scheidet aus Cyankalium schon bei mässiger Wärme Cyanwasserstoff ab, dieselbe ist dagegen auf Ferrocyankalium, selbst bei Siedehitze, unter diesen Bedingungen ohne Einwirkung.

Vermuthet man in dem Untersuchungsobjecte Cyanquecksilber, welches durch verdünnte Säuren nicht unter Entwickelung von Blausäure zerlegt wird, so extrahire man das Untersuchungsmaterial mit heissem Wasser, verdampfe den geklärten Auszug und destillire den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Aus Cyanquecksilber lässt sich HCN auch nach dem Verfahren von Jaquemin (s. oben) isoliren, wenn man dem zu destillirenden, mit Natriumbicarbonat im Ueberschuss versetzten Gemisch einige Cubikcentimeter gesättigten Schwefelwasserstoffwassers zusetzt. Dagegen kann das Cyanquecksilber durch Ausschütteln mit Aether nur unvollständig den Untersuchungsobjecten entzogen werden.

Soll der Blausäuregehalt des Untersuchungsobjectes quantitativ bestimmt werden, so unterwerfe man einen gewogenen Theil desselben, wie oben erörtert, der Destillation und ermittele dann in dem Destillate den Blausäuregehalt auf maass- und gewichtsanalytischem Wege (vergl. unten). Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ist das Destillat zur Entfernung von Salzsäurespuren zuvor über etwas gepulverten Borax zu rectificiren.

Medicinische Blausäure.

Acidum hydrocyanicum officinale, *Acidum borussicum*, *Acidum zooticum*, officinelle Cyanwasserstoffsäure.

Unter obigen Namen wurde früher und wird gelegentlich auch noch jetzt eine alkoholische, zweiprocentige Blausäurelösung arzneilich angewendet.

Darstellung. 2 Thle. zerriebenen gelben Blutlaugensalzes werden in einem mit Kühlvorrichtung versehenen Kolben (vergl. Fig. 46 a. S. 676) mit einem erkalteten Gemische aus 6 Thln. Wasser, 12 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure übergossen, und alsdann im Wasserbade hiervon 12 bis 13 Thle. abdestillirt.

Wird das gelbe Blutlaugensalz in der Kälte mit obigem Säuregemische übergossen, so verwandelt sich ersteres, ohne Entwickelung von Blausäure, in

*) Die Gegenwart dieser Verbindungen würde sich meist schon durch eine Blaufärbung des Untersuchungsobjectes selbst, bezüglich durch die auf Zusatz von Ferri- oder Ferrosalz zu einem schwach salzsauren Auszuge einer Probe desselben eintretende Blaufärbung zu erkennen geben. Eine geringe Menge von Ferrocyankalium kann sich unter Umständen auch in alkalisch reagirenden, Cyankalium oder Blausäure enthaltenden Objecten erst gebildet haben.

eine weisse, krystallinische Masse von Ferrocyanwasserstoff (A.), die erst beim Erwärmen unter Bildung von Blausäure eine Zersetzung erleidet (B.). Da die Menge der hierbei gewonnenen Cyanwasserstoffsäure nur $\frac{1}{2}$ der theoretischen Ausbeute beträgt, so dürfte der Zersetzungsprocess des gelben Blutlaugensalzes vielleicht im Sinne nachstehender Gleichungen verlaufen:

A. $4[K^4Fe(CN)^6] + 16H^2SO^4 = 4[H^4Fe(CN)^6] + 16KHSO^4$
Ferrocyankalium — Ferrocyanwasserstoff

B. $4[H^4Fe(CN)^6] + 4KHSO^4 = 12HCN + 4H^2SO^4 + 2K^2Fe[Fe(CN)^6]$
Ferrocyanwasserstoff — Cyanwasserstoff — Kaliumferroeisencyanür.

Die als Destillationsrückstand verbleibende weisse, krystallinische Verbindung $K^2Fe[Fe(CN)^6]$ geht bei der Berührung mit der Luft in einen blauen, vielleicht dem Berlinerblau nahestehenden Körper über. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie weitere Mengen von HCN, neben $FeSO^4$ und K^2SO^4.

Die auf diese Weise gewonnene Blausäure werde mit Alkohol bis zu einem Gehalte von 2 Proc. HCN verdünnt und alsdann in kleinen, vollständig angefüllten, gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Die Haltbarkeit der Blausäure wird noch erhöht, wenn sie vor der Aufbewahrung mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetzt wird.

Um eine zweiprocentige Blausäure *ex tempore* zu bereiten, übergiesse man in einer Flasche 5 g fein gepulverten reinen Cyankaliums mit 98 g Alkohol von etwa 70 Vol.-Proc., füge 11,5 g zerriebener Weinsäure zu, schüttele tüchtig um, lasse das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln, gut verschlossen, eine Stunde stehen und filtrire alsdann die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Weinstein ab.

Eigenschaften. Die medicinische Blausäure bildet eine farblose, sehr schwach sauer reagirende, stechend bittermandelölartig riechende Flüssigkeit. Sie enthalte 2 Proc. HCN.

Die quantitative Bestimmung des Blausäuregehaltes kann gewichtsanalytisch durch directe Fällung von 1 bis 2 g, die in einem Wägegläschen genau abgewogen sind, mit Silbernitrat; oder maassanalytisch, nach vorhergegangener Sättigung mit Kalilauge und Verdünnung zu 100 ccm, nach dem Verfahren von Liebig (unter Anwendung von 25 ccm jener verdünnten Lösung), zur Ausführung gelangen, siehe unter Bittermandelwasser.

Bittermandelwasser.
Aqua amygdalarum amararum.

Die unter dem Namen „Bittermandelwasser" arzneilich angewendete Flüssigkeit verdankt ihre Wirksamkeit einem Gehalte an Cyanwasserstoff in Verbindung mit Benzaldehyd, dem Benzaldehydcyanwasserstoff: $[C^6H^5—COH + HCN]$.

Darstellung. 12 Thle. gepulverter bitterer Mandeln werden durch starkes Auspressen in der Kälte möglichst von fettem Oele befreit, hierauf abermals gepulvert und alsdann in einer geräumigen Destillirblase mit 80 Thln. Wasser, 1 Thl. Alkohol und 0,5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zu einer gleichmässigen Masse angerührt. Nach 12stündigem Stehen ist sodann das Gemisch auf freiem Feuer oder besser mittelst gespannter Wasserdämpfe (in letzterem Falle rühre man das Mandelpulver nur mit 20 Thln. Wasser an) langsam zu destilliren und sind von dem Destillate zunächst 9, dann noch 4 und schliesslich noch 2 Thle. zu sammeln. Das erste Destillat

werde in 2 Thln. Alkohol aufgefangen (eingeleitet). Die zunächst übergegangenen, in 2 Thln. Alkohol aufgefangenen 9 Thle. sind endlich mit den letzten Antheilen des Destillates, nachdem demselben auf je 3 Thle. 1 Thl. Alkohol zugesetzt ist, so weit zu verdünnen, dass der Blausäuregehalt des Hauptdestillats 0,1 Proc. beträgt.

Der Cyanwasserstoff und der Benzaldehyd, deren Verbindung den wirksamen Bestandtheil des Bittermandelwassers ausmacht, sind als solche in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern entstehen erst in Folge einer Zersetzung, welche das in einer Menge von 2,5 bis 3,5 Proc. in den bitteren Mandeln vorkommende Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11}$, unter dem Einflusse des in dem Mandeleiweisse enthaltenen, fermentartig wirkenden Emulsins bei Gegenwart von Wasser erleidet:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + 2H^2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Benzaldehyd-Cyanwasserstoff.}}{(C^6H^5{-}COH + HCN)}$$

Damit das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin durch das Emulsin im Sinne obiger Gleichung vollständig zersetzt werde, ist es erforderlich, dass die Mandeln zunächst möglichst vom fetten Oele befreit werden, um ein gleichmässiges Eindringen des Wassers in die Zellsubstanz zu ermöglichen. Ferner ist es nöthig, dass dieselben im fein gepulverten Zustande zur Anwendung gelangen. Obschon die Spaltung des Amygdalins unter diesen Bedingungen fast momentan eintritt, ist es doch für die Praxis empfehlenswerth, die mit Wasser angerührten Mandeln erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Wärme stehen zu lassen, ehe das Gemisch der Destillation unterworfen wird. Durch eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure wird die Spaltung des Amygdalins noch erleichtert.

Da der grosse Eiweissgehalt der Mandeln ein starkes Schäumen der zu destillirenden Masse verursacht, so muss die Darstellung des Bittermandelwassers in einer geräumigen, etwa nur zur Hälfte angefüllten Blase geschehen und das Erhitzen der Masse vorsichtig bewirkt werden. Das Schäumen lässt sich vermeiden, wenn man nach M. Pettenkofer in folgender Weise verfährt.

12 Thle. entölter, fein gepulverter Mandeln werden unter Umrühren allmälig in 120 Thle. kochenden Wassers eingetragen und hiermit einige Zeit lang in Berührung gelassen, um auf diese Weise einestheils das Amygdalin in Lösung zu bringen, anderentheils die in den Mandeln enthaltenen Eiweisskörper zu coaguliren. Der wieder erkalteten Masse füge man alsdann eine Emulsion aus 1 Thl. entölten Mandelpulvers und 10 Thln. Wasser zu, lasse das Gemisch hierauf 12 bis 24 Stunden stehen und destillire schliesslich, wie oben erörtert, 21 Thle. ab. Dieselben sind in 7 Thln. Alkohol aufzufangen. Hierauf sammele man noch 8 Thle. Destillat und benutze letzteres, wie oben angegeben, nöthigenfalls zur Verdünnung des Hauptdestillats. Das in 1 Thl. entölten Mandelpulvers enthaltene Emulsin ist ausreichend, um die Gesammtmenge von Amygdalin, welche in 12 Thln. entölter bitterer Mandeln vorkommt, im Sinne obiger Gleichung zu spalten.

Eigenschaften. Das Bittermandelwasser bildet eine farblose, klare oder doch nur sehr wenig trübe, neutral oder doch nur schwach sauer

reagirende, in grösserer Menge giftig wirkende Flüssigkeit von angenehmem, an Blausäure und Bittermandelöl erinnerndem Geruche und Geschmacke. Im frisch dargestellten Zustande zeigt das Bittermandelwasser mit Silbernitrat häufig eine stärkere Trübung oder Fällung als nach einiger Zeit der Aufbewahrung. Es scheint somit hierbei eine Rückbildung von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff aus den beiden, unmittelbar nach der Destillation (und anscheinend in Folge derselben) zum Theil als solche vorhandenen Componenten stattzufinden. Bei vorsichtiger Bereitung enthält das Bittermandelwasser den Benzaldehyd und den Cyanwasserstoff nach einigen Tagen fast nur in Gestalt von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: [$C^6H^5—COH + HCN$]; dasselbe erleidet daher auf Zusatz von Silbernitratlösung keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung von ausgeschiedenem Cyansilber. Letztere tritt erst in reicherem Maasse ein, nachdem jene Verbindung durch Zusatz von Ammoniak oder von Kali- oder Natronlauge zerlegt worden ist. Fügt man daher zu dem Bittermandelwasser zunächst chlorfreien Salmiakgeist, dann Salpetersäure bis zur sauren Reaction und schliesslich Silbernitratlösung, so erfolgt eine reichliche Abscheidung von Cyansilber.

Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Lichte und in nur theilweise gefüllten Flaschen, sowie bei sehr rascher Destillation, erleidet der in dem Bittermandelwasser enthaltene Benzaldehyd-Cyanwasserstoff in grösserem Umfange eine Zerlegung in seine beiden Componenten. Die hierdurch frei gewordene Blausäure geht alsdann allmälig in Ammoniumformiat (vergl. S. 677) über, während der Benzaldehyd mit der Zeit zum Theil in Benzoësäure: $C^6H^5—CO.OH$, zum Theil in Benzoin: $(C^6H^5—COH)^2$, einen in glänzenden, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslichen, bei 133 bis 136° C. schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper, übergeht. In Folge dieser Zersetzungen erleidet das Bittermandelwasser bei sehr langer Aufbewahrung allmälig eine Verminderung seines Gehaltes an Cyanwasserstoff und an Benzaldehyd. Immerhin lässt sich jedoch das Präparat einige Jahre lang unverändert erhalten, wenn es in vollständig angefüllten, gut verpichten Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt wird. Durch Zusatz einer Spur freier Schwefelsäure — auf 100 g Bittermandelwasser etwa ein Tropfen einer 1 : 5 verdünnten Schwefelsäure — wird die Haltbarkeit des Bittermandelwassers noch erhöht.

Prüfung. Das Bittermandelwasser bilde eine farblose, wasserhelle oder doch nur sehr wenig trübe Flüssigkeit von angenehm blausäure-bittermandelölartigem, durchaus nicht brenzlichem Geruche. Auf Zusatz von Silbernitratlösung werde das Bittermandelwasser gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt. Zersetztes und sogenanntes künstliches, durch Mischen von Wasser, Blausäure und Bittermandelöl oder Nitrobenzol bereitetes, ebenso salzsäurehaltiges Bittermandelwasser erleidet hierbei eine mehr oder minder starke Trübung.

In guten Bittermandelwässern sind wenigstens $^4/_5$ des gesammten Blausäuregehaltes als Benzaldehyd-Cyanwasserstoff vorhanden. Die Menge der in

freiem Zustande im Bittermandelwasser enthaltenen Blausäure lässt sich, wie unten erörtert ist, ermitteln. Das specif. Gewicht desselben betrage 0,97 bis 0,98 (*Pharm. germ. Ed. III*).

Der in dem Bittermandelwasser direct durch Silbernitrat erzeugte Niederschlag löse sich, nach dem Absetzen und Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit, in einem Gemische gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser beim Erhitzen vollständig auf; Chlorsilber würde ungelöst bleiben.

Ein mit Nitrobenzol gefälschtes Bittermandelwasser lässt sich leicht in folgender Weise erkennen: 20 bis 30 g des zu prüfenden Bittermandelwassers säure man mit verdünnter Schwefelsäure stark an, füge etwas geraspeltes Zink zu und lasse einige Zeit bei mässiger Wärme stehen. Hat die Wasserstoffentwickelung aufgehört, so filtrire man, theile das Filtrat in zwei Theile und weise das aus dem Nitrobenzol durch die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs gebildete Anilin in folgender Weise nach: die eine Hälfte des Filtrates verdampfe man nach Zusatz von etwas Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, die andere Hälfte desselben versetze man mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumdichromat (1 : 20) und koche das Gemisch einige Augenblicke. Bei Anwesenheit von Anilin resultirt im ersteren Falle ein mehr oder minder gefärbter Rückstand, im letzteren eine schwach violett gefärbte Flüssigkeit.

Der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers betrage 0,1 Proc. (*Pharm. germ. Ed. III*). Die Ermittelung desselben kann auf gewichtsanalytischem und maassanalytischem Wege zur Ausführung gelangen:

a) Gewichtsanalytisch. 50 g des zu prüfenden Bittermandelwassers werden zunächst mit der Lösung von etwa 0,6 g Silbernitrat, hierauf mit 1 bis 2 g chlorfreier Ammoniakflüssigkeit und nach dem Umrühren schliesslich sofort mit so viel Salpetersäure versetzt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Nachdem sich die Mischung durch Umrühren oder gelindes Erwärmen vollkommen geklärt hat, sammele man das ausgeschiedene Cyansilber auf einem gewogenen Filter (s. I. anorgan. Thl., S. 245), wasche es sorgfältig mit Wasser aus und trockne es schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewichte. Die Menge der in 50 g des geprüften Bittermandelwassers enthaltenen Blausäure ergiebt sich alsdann nach dem Ansatze:

$$\underset{134}{AgCN} : \underset{27}{HCN} = \text{gefundene Menge } AgCN : x.$$

50 g eines Bittermandelwassers von $^1/_{10}$ Proc. Blausäuregehalt werden unter obigen Bedingungen 0,248 g AgCN liefern.

Soll in dem Bittermandelwasser nicht nur der Gesammtgehalt an Blausäure, sondern sowohl der Gehalt an freier, als auch an gebundener (als Benzaldehyd-Cyanwasserstoff vorhandener) Blausäure bestimmt werden, so versetze man obige 50 g Bittermandelwasser zunächst mit einigen Tropfen Salpetersäure und 0,6 g Silbernitrat, sammele den entstandenen Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wasche ihn sorgfältig aus und trockene ihn bei 100° C. bis zum constanten Gewichte: freie Blausäure —. Das Filtrat hiervon mache man alsdann mit chlorfreier Ammoniakflüssigkeit alkalisch, säure es hierauf sofort mit Salpetersäure an und bringe den Niederschlag, wie oben erörtert ist, zur Wägung: gebundene Blausäure —.

b) Maassanalytisch. Schneller als auf gewichtsanalytischem Wege lässt sich der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers auf maassanalytischem Wege, besonders nach dem Verfahren von Liebig, ermitteln.

I. Nach Liebig. Diese Bestimmungsmethode beruht auf dem Umstande, dass Silbernitratlösung in einer Auflösung von Cyankalium so lange

keine Trübung hervorruft, als auf 2 Mol. KCN nicht mehr als 1 Mol. $AgNO^3$ zugefügt wird. Wird die Menge von 1 Mol. $AgNO^3$ dagegen überschritten, so findet eine Zersetzung des zunächst gebildeten, in Wasser löslichen Cyansilber-Cyankaliums, unter Abscheidung von Cyansilber, statt:

α)	2KCN	+	$AgNO^3$	=	(AgCN + KCN)	+	KNO^3
	Cyankalium (130)		Silbernitrat (170)		Cyansilber-Cyankalium		Kaliumnitrat
β)	(AgCN + KCN)	+	$AgNO^3$	=	2AgCN	+	KNO^3
	Cyansilber-Cyankalium		Silbernitrat		Cyansilber		Kaliumnitrat.

Soll in einer Lösung von Cyankalium der Gehalt an KCN, bezüglich an HCN ermittelt werden, so ist es nur erforderlich, von einer ihrem Gehalte nach bekannten Silbernitratlösung unter Umschwenken so viel zuzusetzen, dass eine schwache, bleibende Trübung entsteht, um alsdann aus der hierzu verbrauchten Silbermenge, unter Zugrundelegung der Gleichung α), die Menge des vorhandenen Cyankaliums, bezüglich des Cyanwasserstoffs zu berechnen.

Als Silberlösung dient hierzu am geeignetsten eine $\frac{1}{10}$-Normal-Silbernitratlösung (17 g $AgNO^3$ auf 1000 ccm), von welcher, bei Innehaltung obiger Bedingungen,

$$1 \text{ ccm} = 0{,}017 \text{ g } AgNO^3 = 0{,}0130 \text{ g } KCN, \quad = 0{,}0054 \text{ g } HCN$$

entspricht. Denn, wie oben erörtert (vergl. Gleichung α), entspricht 1 Mol. $AgNO^3$ = 170 Gewthln., 2 Mol. KCN = 130 Gewthln., bezüglich 2 Mol. HCN = 54 Gewthln., oder

$$17 \text{ g } AgNO^3 = 13 \text{ g } KCN = 5{,}4 \text{ g } HCN, \text{ oder}$$

$$1000 \text{ ccm Silberlösung} = 17 \text{ g } AgNO^3 = 13 \text{ g } KCN = 5{,}4 \text{ g } HCN$$
$$1 \text{ ccm} \quad " \quad = 0{,}017 \text{ g } AgNO^3 = 0{,}013 \text{ g } KCN = 0{,}0054 \text{ g } HCN.$$

Zur Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bittermandelwasser versetze man in einem Becherglase 10 g*) desselben mit 5 Tropfen officineller Kalilauge, füge sodann so viel reinen (aldehydfreien) Alkohols zu, dass die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint, verdünne hierauf die Mischung mit etwa 90 ccm Wasser (um die reducirende Wirkung des Benzaldehyds zu verhindern) und lasse schliesslich aus einer Bürette, unter fortwährendem Umschwenken, tropfenweise so lange von der $\frac{1}{10}$-Normal-Silberlösung zufliessen, bis sich in der Flüssigkeit eine bleibende, schwach weissliche Trübung bemerkbar macht.

Zur besseren Erkennung der Endreaction stelle man das betreffende Becherglas auf einen schwarzen Untergrund. Die in den angewendeten 10 g Bittermandelwasser enthaltene Blausäure ergiebt sich alsdann durch Multiplication der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung mit 0,0054 g. Waren z. B. 1,9 ccm obiger Silberlösung erforderlich, um in 10 g Bittermandelwasser unter obigen Bedingungen eine schwache, bleibende Trübung hervorzurufen, so enthielten dieselben $0{,}0054 \times 1{,}9 = 0{,}01026$ g HCN, oder 100 g Bittermandelwasser = 0,1026 g.

Bisweilen fügt man dem zu titrirenden Bittermandelwasser noch eine kleine Menge Chlornatrium zu. In diesem Falle wird die durch den Zusatz der Silberlösung allmälig eintretende, bleibende weissliche Trübung nicht durch

*) Für die Praxis dürfte es bequemer sein, an Stelle von 10 g Bittermandelwasser 10 ccm anzuwenden, welche nach der *Pharm. germ. Ed. III* 9,7 bis 9,8 g desselben entsprechen.

ausgeschiedenes Cyansilber (vergl. oben), sondern durch ausgeschiedenes Chlorsilber veranlasst, indem nach Vollzug der Gleichung α) der erste weiter zufliessende Tropfen Silberlösung sofort mit dem Chlornatrium in Wechselwirkung tritt.

Hat sich der Blausäuregehalt des Bittermandelwassers bei der Prüfung desselben grösser als 0,1 Proc. herausgestellt, so ergiebt sich das Quantum, bis zu dem es verdünnt werden muss, um letzteren Gehalt zu besitzen, indem man die Menge des zu verdünnenden Bittermandelwassers mit dem ermittelten Gehalte an Blausäure multiplicirt und das Product durch 0,1 dividirt. Hat man z. B. 600 g Bittermandelwasser von 0,12 Proc. HCN bis zu einem Gehalte von 0,1 Proc. zu verdünnen, so ist so viel Wasser zuzufügen, dass die Gesammtmenge $\frac{0,12 \times 600}{0,1} = 720$ g beträgt. Zur Verdünnung verwende man die letzten Antheile des Destillates, welche bei der Darstellung gewonnen wurden (vgl. oben).

II. Nach Vielhaber. 10 g Bittermandelwasser werden mit gefälltem, sorgfältig ausgewaschenem Magnesiumhydroxyd bis zur Undurchsichtigkeit der Mischung und nach $\frac{1}{2}$stündigem Stehen mit einigen Tropfen chlorfreier Kaliumchromatlösung (1:100) versetzt. Hierauf lasse man $\frac{1}{10}$-Normal-Silbernitratlösung unter Umschwenken der Mischung bis zur bleibenden röthlichen Färbung zufliessen.

Durch die Einwirkung des Magnesiumhydroxyds wird die gesammte Blausäure des Bittermandelwassers in Cyanmagnesium: $Mg(CN)^2$, übergeführt, welches dann durch Silbernitrat in Cyansilber verwandelt wird:

$Mg(CN)^2$	+	$2\,AgNO^3$	=	$2\,AgCN$	+	$Mg(NO^3)^2$
Cyanmagnesium		Silbernitrat		Cyansilber		Magnesiumnitrat.
(76)		(340)				

Ist alles Cyanmagnesium als Cyansilber ausgefällt, so wirkt die Silbernitratlösung auf das als Indicator zugesetzte Kaliumchromat, unter Bildung von rothem Silberchromat: Ag^2CrO^4, ein, dessen Bildung — bleibende röthliche Färbung der Mischung —, daher als Endreaction der Titration dient.

Nach obiger Gleichung entsprechen 2 Mol. $AgNO^3$ = 340 Gewthln., 1 Mol. $Mg(CN)^2$ = 76 Gewthln., oder 2 Mol. HCN = 54 Gewthln., oder

340 g $AgNO^3$ = 54 g HCN
170 „ „ = 27 „ „
17,0 „ „ = 2,7 „ „

oder 1000 ccm $\frac{1}{10}$-Normal-Silbernitratlösung (17 g $AgNO^3$: 1000 ccm) entsprechen somit 2,7 g HCN, oder 1 ccm $\frac{1}{10}$-Normal-Silbernitratlösung = 0,0027 g HCN. Die zur Titration von 10 g Bittermandelwasser unter obigen Bedingungen verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$-Normal-Silbernitratlösung sind somit nur mit 0,0027 zu multipliciren, um direct den Gehalt an HCN zu ermitteln.

An Stelle des Magnesiumhydroxyds kann auch chlorfreies Barytwasser und chlorfreie Magnesiumsulfatlösung Verwendung finden. Zu diesem Zwecke versetzt man die zu titrirenden 10 g Bittermandelwasser mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, fügt dann nach kurzem Stehen Magnesiumsulfatlösung im Ueberschuss zu und titrirt, wie oben erörtert ist.

Zur Bestimmung des Benzaldehyds versetze man 10 g Bittermandelwasser mit 10 g Phenylhydrazinlösung (10 g Phenylhydrazin in 1 Liter, zuvor in verdünnter Essigsäure gelöst, oder 15 g salzsaures Phenylhydrazin und 30 g Natriumacetat in 1 Liter Wasser), erwärme die Mischung einige Zeit im Wasserbade und stelle dieselbe dann an einen kühlen Ort 12 Stunden lang bei Seite.

Hierauf sammele man das ausgeschiedene Benzyliden-Phenylhydrazin: $C^6H^5-CH=N-NH \cdot C^6H^5$, auf einem gewogenen Filter, wasche es mit kleinen Mengen Wasser aus, trockene es bei mässiger Wärme und dann noch kurze Zeit bei 100° C. Das Gewicht des so erhaltenen Niederschlags multiplicirt mit 0,5408 ergiebt die in 10 g Bittermandelwasser enthaltene Menge Benzaldehyd (siehe auch dort).

Die Menge des als Benzaldehyd-Cyanwasserstoff im Bittermandelwasser enthaltenen Benzaldehyds lässt sich aus der Menge der gebundenen Blausäure (siehe oben) leicht berechnen (1 Mol. HCN = 1 Mol. C^7H^6O).

Kirschlorbeerwasser.

Aqua lauro-cerasi.

Das durch Destillation der zerschnittenen und zerquetschten frischen Blätter von *Prunus lauro-cerasus* mit Wasser gewonnene, ebenfalls arzneilich angewendete Kirschlorbeerwasser enthält die gleichen Bestandtheile wie das Bittermandelwasser und ist daher arzneilich dem letzteren gleich zu achten.

Darstellung. 12 Thle. frischer, im Juli oder August gesammelter, zerschnittener und zerstossener Kirschlorbeerblätter werden in einer geräumigen Destillirblase mit 36 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol übergossen und von diesem Gemische, nachdem es einige Stunden sich selbst überlassen war, unter sorgfältiger Kühlung zunächst 9 und dann noch weitere 3 Thle. abdestillirt. Die ersten 9 Thle. des Destillates sind in 2 Thln. Weingeist aufzufangen. Mit den letzten Antheilen des Destillates sind die ersten Antheile desselben soweit zu verdünnen, dass der Blausäuregehalt 0,1 Proc. beträgt.

Die Blätter des *Prunus lauro-cerasus* besitzen im frischen, unverletzten Zustande keinen Blausäuregeruch, werden dieselben aber zerrieben, so tritt letzterer sofort in intensiver Weise hervor. Vermuthlich wird hierbei das in den Kirschlorbeerblättern enthaltene Laurocerasin, welches dem Amygdalin sehr nahe steht (nach Lehmann eine Verbindung gleicher Molecüle Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11}$, und Amygdalinsäure: $C^{20}H^{28}O^{13}$), oder vielleicht damit identisch ist, ähnlich wie dieses, durch ein aus besonderen Zellen austretendes Ferment unter Bildung von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff gespalten.

Das Kirschlorbeerwasser ist eine farblose, klare oder doch nur sehr wenig trübe Flüssigkeit, welche im Geruche und Geschmacke dem Bittermandelwasser sehr ähnlich ist.

Die Prüfung des Kirschlorbeerwassers ist entsprechend der des Bittermandelwassers auszuführen.

Dem Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser ähnlich ist das früher arzneilich angewendete, durch Destillation von Sauer- oder Schwarzkirschen, welche mit den Kernen zerquetscht waren, bereitete Kirschwasser, *Aqua cerasorum*, ebenso das aus frischer Ahlkirschenrinde bereitete Ahlkirschenwasser, *Aqua pruni padi*. Diese Wässer verdanken, ebenso wie noch verschiedene andere, aus anderen Pflanzentheilen durch Destillation mit Wasser gewonnene Flüssigkeiten, ihren Gehalt an Benzaldehyd-Cyanwasserstoff einer durch Fermente (Emulsin) bewirkten Spaltung von Amygdalin oder von amygdalinähnlichen Substanzen.

Salze des Cyanwasserstoffs.
(Cyanmetalle, Cyanide.)

Wie bereits S. 677 erwähnt, ist der Cyanwasserstoff eine schwache einbasische Säure, welche sich gegen Metalloxyde ähnlich verhält, wie die Haloidsäuren. Seine Salze — Cyanide — lassen sich fast ausnahmslos durch directe Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf die Metalloxyde oder Metallhydroxyde darstellen. Die in Wasser unlöslichen Cyanide werden auch erhalten durch Umsetzung der Alkalicyanide mit den in Wasser löslichen Salzen der betreffenden Metalle.

Die Cyanide scheinen sich zum Theil von der eigentlichen Cyanwasserstoffsäure: $H—C\equiv N$ (z. B. die Alkalicyanide), zum Theil von der Isocyanwasserstoffsäure: $H—N\equiv C$ (z. B. die Cyanide des Silbers, Quecksilbers und Zinks), abzuleiten, wie aus dem Verhalten gegen Jodalkyle hervorgeht (siehe Nitrile und Isonitrile).

Von den Cyaniden sind nur die der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle in Wasser löslich. Ihre Lösung besitzt stark alkalische Reaction und mehr oder minder starken Geruch nach Blausäure, da die in der Atmosphäre vorhandene Kohlensäure, unter Abspaltung von Blausäure, schon zersetzend darauf einwirkt. Die Cyanide der übrigen Metalle sind, mit Ausnahme des Quecksilbercyanids, in Wasser schwer oder unlöslich, durch Zusatz von Alkalicyanid werden sie jedoch, unter Bildung von Doppelsalzen, leicht gelöst. Werden die Alkalicyanide und die Cyanide der alkalischen Erdmetalle geglüht, so erleiden sie bei Luftabschluss keine Zersetzung, wogegen die Cyanide der übrigen Metalle hierbei eine Zerlegung in Metall und Dicyan oder in Stickstoff und eine Verbindung des Metalls mit Kohlenstoff erleiden. Durch Erhitzen bei Luftzutritt oder mit Metalloxyden gehen die Alkalicyanide leicht in cyansaure Salze über.

Die Cyandoppelsalze verhalten sich gegen verdünnte Säuren, je nach der Natur der in denselben enthaltenen Metalle, in sehr verschiedener Weise. Während die eine Art dieser Verbindungen hierbei unter Abscheidung eines unlöslichen Metallcyanids und Entwickelung von Blausäure zersetzt wird, z. B.: Kaliumsilbercyanid, Kaliumnickelcyanid, Kaliumkupfercyanid etc., findet bei der anderen Art, unter den gleichen Bedingungen, keine Blausäureentwickelung, sondern nur die Bildung von Metallcyanwasserstoffverbindungen mit saurem Charakter statt, z. B. beim Kaliumeisencyanür, Kaliumeisencyanid etc.:

$(AgCN + KCN)$	+	HNO^3	=	$AgCN$	+	HCN	+	KNO^3
Kaliumsilbercyanid		Salpetersäure		Cyansilber		Cyanwasserstoff		Kaliumnitrat
$[Fe(CN)^2 + 4KCN]$	+	$4HCl$	=	$[Fe(CN)^2 + 4HCN]$	+	$4KCl$		
Kaliumeisencyanür		Chlorwasserstoff		Ferrocyanwasserstoff		Chlorkalium.		

In letzteren Doppelcyaniden, namentlich in denen des Eisens, Mangans, Kobalts und Platins, nimmt man besondere metallhaltige Radicale an (vergl. Ferrocyankalium).

Cyankalium: KCN.

Moleculargewicht: 65.

(In 100 Thln., K: 60,0; C: 18,46; N: 21,54.)

Syn.: *Kalium cyanatum*, *Kalium hydrocyanicum*, blausaures Kalium, Kaliumcyanid.

Geschichtliches. Das bereits von Scheele (1782 bis 1785) entdeckte Cyankalium wird erst seit dem Jahre 1841 nach den Angaben von Liebig technisch dargestellt.

Das Cyankalium bildet sich, wenn über ein weissglühendes Gemenge von Kalium und Kohle oder von Kaliumcarbonat und Kohle Stickstoff geleitet wird:

$$K + C + N = KCN$$
$$K^2CO^3 + 4C + 2N = 2KCN + 3CO.$$

In Folge letzterer Bildungsweise entsteht das Cyankalium beim Hohofenprocesse. Auch beim Erhitzen von Kalium im Dicyangase wird dasselbe gebildet. Um es praktisch darzustellen, leitet man entweder Cyanwasserstoff in alkoholische Kalilauge, oder man erhitzt Ferrocyankalium für sich oder mit Kaliumcarbonat und Kohle.

Darstellung. Um reines Cyankalium darzustellen, leite man Cyanwasserstoff — aus 2 Thln. Blutlaugensalz, 4 Thln. Wasser und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure bereitet — in eine klare Lösung von 1 Thl. geschmolzenen, reinen Kalihydrats in 3 bis 4 Thln. Alkohol:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} + \underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} = \underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + \underset{\text{Wasser.}}{H^2O}$$

Da das sich bildende Cyankalium sich vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol sofort ausscheidet, so erstarrt allmälig die alkoholische Lauge zu einem Krystallbreie, den man abtropfen lässt, mit wenig starkem Alkohol wäscht und schliesslich, nach dem Pressen, über Schwefelsäure oder bei mässiger Temperatur trocknet.

Das im Handel befindliche Cyankalium wird fast ausschliesslich aus entwässertem, gelbem Blutlaugensalze bereitet. Zu diesem Zwecke schmilzt man entwässertes Blutlaugensalz in einem bedeckten eisernen Tiegel so lange bei Rothglühhitze, bis keine Stickstoffentwickelung mehr stattfindet:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} = \underset{\text{Cyankalium}}{4KCN} + \underset{\text{Stickstoff}}{2N} + \underset{\text{Kohleeisen.}}{FeC^2}$$

Das gebildete Kohleeisen setzt sich beim ruhigen Stehen der geschmolzenen Masse zu Boden, so dass der grösste Theil des darüber stehenden Cyankaliums klar abgegossen werden kann. Aus dem Rückstande kann das noch vorhandene Cyankalium durch Auskochen mit 60procentigem Alkohol gewonnen werden.

In grösserer Menge als nach obigem Verfahren und für die meisten Zwecke von genügender Reinheit wird das Cyankalium gewonnen, wenn man nach Liebig 8 Thle. entwässerten Blutlaugensalzes mit 3 Thln. Kaliumcarbonat

mischt und das Gemenge, wie oben erörtert, bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt:

$$K^4Fe(CN)^6 + K^2CO^3 = 5KCN + KCNO + CO^2 + Fe.$$

Ferrocyankalium — Cyankalium — Cyans. Kalium

Das auf diese Weise gewonnene Cyankalium — Liebig'sches Cyankalium — enthält stets cyansaures Kalium beigemengt. Letzteres lässt sich grösstentheils beseitigen, wenn man dem Gemische aus Blutlaugensalz und Kaliumcarbonat vor dem Schmelzen etwas Kohle zusetzt:

$$K^4Fe(CN)^6 + K^2CO^3 + C = 6KCN + CO^2 + CO + Fe.$$

Ferrocyankalium — Cyankalium

Die Bildung von Cyankalium, welche bei der Einwirkung von atmosphärischem Stickstoff oder von Ammoniak auf ein zum Glühen erhitztes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat stattfindet, kommt vorläufig für die technische Gewinnung dieses Salzes kaum in Betracht.

Eigenschaften. Das Cyankalium ist ein farbloses, ausserordentlich giftiges Salz vom specif. Gewichte 1,52, welches beim langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse in Würfeln, aus Lösungen in Octaëdern krystallisirt. Im trockenen Zustande ist es geruchlos, an der Luft zieht es jedoch bald Feuchtigkeit an und riecht alsdann in Folge der zersetzenden Einwirkung der Kohlensäure nach Blausäure. In Wasser ist es mit stark alkalischer Reaction leicht löslich, wenig wird es dagegen von starkem Alkohol gelöst. Die wässerige Lösung des Cyankaliums erleidet beim Aufbewahren, schneller beim Kochen, eine Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und Kaliumformiat: H—CO.OK, gebildet wird:

$$KCN + 2H^2O = NH^3 + H{-}CO.OK.$$

Bei dunkler Rothglühhitze schmilzt das Cyankalium zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen zum Theil verflüchtigt. Beim Schmelzen an der Luft oder unter Zusatz von Metalloxyden nimmt es begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich in cyansaures Kalium: KCNO, z. B.:

$$PbO + KCN = Pb + KCNO.$$

Das Cyankalium wirkt daher im geschmolzenen Zustande als ein kräftiges Reductionsmittel. Cyansaures Kalium entsteht auch durch Oxydation von Cyankalium mittelst Kaliumpermanganat in kalter, wässeriger Lösung.

Jod löst sich in concentrirter wässeriger Cyankaliumlösung leicht auf unter Bildung von Jodkalium und Jodcyan: CNJ. Durch Schütteln mit Aether kann letzteres der Mischung entzogen werden. Mit Schwefel verbindet sich das Cyankalium im geschmolzenen Zustande leicht zu Schwefelcyankalium: KCNS. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn auch in geringerer Menge, beim Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung des Cyankaliums mit Schwefel. Noch leichter als Schwefel wird Selen von Cyankaliumlösung, und zwar als Selencyankalium: KCNSe, aufgenommen. Schwefelwasserstoff erzeugt in concentrirter Cyankaliumlösung eine Rothfärbung und bei weiterem Einleiten die Abscheidung gelber Krystalle von Chrysean: $C^4H^5N^3S^2$.

Fügt man zu sehr concentrirter Cyankaliumlösung eine zur Zersetzung derselben ungenügende Menge von Salzsäure oder von einer anderen anorganischen oder organischen Säure, so färbt sich beim Stehen die Lösung gelb und später roth; schliesslich scheidet sich, unter Entfärbung der Lösung, ein schwarzbrauner Niederschlag, vielleicht aus einem Condensationsproducte des Cyanwasserstoffs bestehend, aus.

Mit den Cyaniden der Schwermetalle verbindet sich das Cyankalium leicht zu Doppelcyaniden, welche meist in Wasser löslich sind. Das Cyankalium scheint, nach dem Verhalten gegen Jodalkyle (siehe S. 697) zu urtheilen, sich von der eigentlichen Cyanwasserstoffsäure: $H—C\equiv N$, abzuleiten.

Anwendung. Das Cyankalium findet in grosser Menge für technische Zwecke Verwendung, so z. B. zur Herstellung von Gold- und Silberbädern zur galvanischen Vergoldung und Versilberung, zum Lösen von Chlor-, Brom- und Jodsilber in der Photographie, zur Reduction von Metalloxyden, sowie zur analytischen Trennung verschiedener Metalle von einander.

Prüfung. Das Cyankalium, welches sich zum Theil in weissen, undurchsichtigen Stücken, zum Theil in Stangenform im Handel befindet, ist nie rein; es enthält stets kohlensaures, schwefelsaures und cyansaures Kalium in wechselnder Menge. Bisweilen sind ihm auch Schwefelkalium, Rhodankalium, Chlorkalium und Ferrocyankalium beigemengt.

Ein Gehalt von Schwefelkalium giebt sich in dem Cyankalium durch eine Braun- oder Schwarzfärbung zu erkennen, welche auf Zusatz von Bleiacetatlösung in der Lösung des betreffenden Cyankaliums eintritt. Bei Gegenwart von Rhodankalium färbt sich die mit Salzsäure angesäuerte Cyankaliumlösung auf Zusatz von Eisenchlorid roth, während bei Gegenwart von Ferrocyankalium in letzterem Falle ein blauer Niederschlag gebildet wird.

Zur Prüfung auf Kaliumsulfat versetzt man die mit Salzsäure angesäuerte Cyankaliumlösung mit Chlorbaryum; zum Nachweise von Chlorkalium versetze man die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Cyankaliumlösung (1 : 10) mit Silbernitrat im Ueberschuss, wasche den entstandenen Niederschlag durch Decantiren aus und koche ihn alsdann mit einem Gemisch gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser, dem ein Tropfen Salpetersäure zugesetzt ist. Es trete vollständige Lösung ein; Chlorsilber würde hierbei ungelöst bleiben, wogegen Cyansilber leicht gelöst wird.

Zur Bestimmung des Gehaltes an reinem Cyankalium wäge man etwa 5 g einer Durchschnittsprobe des zu prüfenden Salzes genau ab, löse es in Wasser und verdünne die Lösung auf 100 ccm. Von letzterer Flüssigkeit messe man alsdann 10 ccm ab, verdünne diese mit etwa 50 ccm Wasser und titrire schliesslich mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung (vergl. S. 685).

Cyannatrium: $NaCN$, gleicht dem Kaliumsalze vollständig und wird auch wie dieses dargestellt. Krystallisirt aus siedendem Alkohol von 75 Proc. mit 2 Mol. und 1 Mol. H^2O.

Cyanammonium: $NH^4.CN$, findet sich in den Waschwässern der Leuchtgasfabriken. Es bildet sich beim Leiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen; beim Leiten von Kohlenoxyd und Ammoniak durch glühende Röhren; durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff und Ammoniak; durch Sublimation eines innigen Gemenges von Cyankalium oder entwässertem Ferrocyan-

kalium (2 Thle.) mit trockenem Salmiak (3 Thle.) bei 100° C., sowie bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf ein Gemisch aus 1 Vol. CH^4 und 2 Vol. N.

Das Cyanammonium bildet farblose, in Wasser und in Alkohol lösliche, leicht zersetzbare Würfel, die schon gegen 40° C. sich verflüchtigen.

Cyancalcium: $Ca(CN)^2$, Cyanbaryum: $Ba(CN)^2$ ($+ 2H^2O$), und Cyanstrontium: $Sr(CN)^2$ ($+ 4H^2O$), lassen sich durch Auflösen der betreffenden Hydroxyde in Blausäure oder durch Glühen von Calcium-, Baryum-, Strontiumeisencyanür unter Abschluss der Luft und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser darstellen. Sie bilden weisse, in Wasser mit alkalischer Reaction lösliche, leicht zersetzliche Massen.

Cyanmagnesium: $Mg(CN)^2$, ist kaum bekannt.

Cyanzink: $Zn(CN)^2$.

Moleculargewicht: 117.

(In 100 Thln., Zn: 55,56; C: 20,21; N: 23,93.)

Syn.: *Zincum cyanatum*, *Zincum cyanatum purum*, *Zincum cyanatum sine ferro*, blausaures Zink, Zinkcyanid.

Das Cyanzink wird gebildet bei der Digestion von Zinkoxyd mit wässeriger Blausäure; durch Fällung einer Lösung von Zinkacetat mit wässeriger Blausäure, sowie durch Fällung irgend eines löslichen Zinksalzes mit Cyankalium.

Darstellung. Eine Lösung von 10 Thln. Zinksulfat in 100 Thln. Wasser werde unter Umrühren in eine Lösung von 5 Thln. reinen Cyankaliums in 50 Thln. Wasser gegossen und das Gemisch mit Essigsäure angesäuert (um etwa gebildetes Zinkcarbonat zu zersetzen):

$$\underset{\substack{\text{Zinksulfat} \\ (287)}}{(ZnSO^4 + 7H^2O)} + \underset{\substack{\text{Cyankalium} \\ (130)}}{2KCN} = \underset{\substack{\text{Cyanzink} \\ (117)}}{Zn(CN)^2} + \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Wasser.}}{7H^2O}$$

Der entstandene Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, sorgfältig auszuwaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaction mehr liefert, und schliesslich bei mässiger Wärme zu trocknen. Die Ausbeute von Cyanzink wird nach obigen Mengenverhältnissen etwa 4 Thle. betragen.

Eigenschaften. Das Cyanzink bildet ein weisses, amorphes, fast geruch- und geschmackloses, stark giftig wirkendes Pulver, welches in Wasser, in Alkohol und in verdünnter Essigsäure unlöslich ist. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von Blausäure leicht gelöst, ebenso auch von Ammoniak: Unterschied vom Ferrocyanzink —. In den Lösungen der Cyanide der Alkalimetalle ist das Cyanzink gleichfalls unter Bildung von Doppelcyaniden leicht löslich. Das auf diese Weise gebildete Kaliumzinkcyanid: $Zn(CN)^2 + 2KCN$, krystallisirt in farblosen Octaëdern; das Natriumzinkcyanid: $Zn(CN)^2 + NaCN + 2\frac{1}{2}H^2O$, in glänzenden Schuppen. Geglüht, hinterlässt das Cyanzink als Rückstand reines Zinkoxyd.

Das Cyanzink darf nur dann zu arzneilichen Zwecken dispensirt werden, wenn es ausdrücklich als „*sine ferro*“ bezeichnet wird, anderenfalls soll stets das kaum giftig wirkende Ferrocyanzink abgegeben werden.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergiebt sich durch die weisse Farbe und die vollkommene Löslichkeit in Salzsäure und in Ammoniak. Die verdünnte salzsaure Lösung des Präparates werde durch Chlorbaryumlösung

nicht getrübt: Kaliumsulfat —. Die salzsaure Lösung des Glührückstandes erleide, nachdem sie mit etwas Chlorwasser erwärmt ist, auf Zusatz von Rhodankalium keine Rothfärbung: Eisen —.

Das Cyancadmium: $Cd(CN)^2$, gleicht dem Cyanzink.

Das Cyannickel: $Ni(CN)^2$, wird entsprechend dem Zinksalze als apfelgrüner Niederschlag erhalten. In wässeriger Cyankaliumlösung löst sich der letztere auf, unter Bildung von Kaliumnickelcyanid: $Ni(CN)^2 + 2KCN + H^2O$, welches in gelben Prismen krystallisirt.

Cyankobalt: $Co(CN)^2$, wird wie das Cyanzink als rothbrauner Niederschlag erhalten, welcher sich in überschüssiger Cyankaliumlösung zu einer rothen Flüssigkeit löst, aus der durch Alkohol rothe, zerfliessliche Nadeln von Kaliumkobaltcyanür: $Co(CN)^2 + 4KCN$, ausgeschieden werden. An der Luft absorbirt letzteres begierig Sauerstoff und verwandelt sich in das dem Ferricyankalium entsprechende, in gelben Prismen krystallisirende Kaliumkobaltcyanid oder Kobaltidcyankalium: $K^3Co(CN)^6$.

Eisencyanür: $Fe(CN)^2$, und Eisencyanid: $Fe^2(CN)^6$, sind im isolirten Zustande nicht bekannt. Dasselbe gilt von den Cyaniden des Mangans, Chroms und Aluminiums. Aus concentrirter Manganchlorürlösung fällt Cyankalium ein grünes Cyanid: $Mn(CN)^2 + KCN$, welches sich nach dem Auswaschen in überschüssiger Cyankaliumlösung auflöst. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure oder durch Zusatz von Alkohol tiefblaue Krystalle von Kaliummangancyanür: $K^4Mn(CN)^6 + 3H^2O$, aus.

Kupfercyanür: $Cu^2(CN)^2$, wird als ein weisses, in Wasser unlösliches, in Salzsäure, Ammoniak und Cyankaliumlösung leicht lösliches Pulver aus einer mit schwefliger Säure versetzten Kupfersulfatlösung durch Blausäure gefällt (vergl. S. 679). Die Doppelcyanide des Kupfercyanürs, welche auch durch Lösen von Kupferoxydsalzen in überschüssiger Cyankaliumlösung entstehen, sind ungefärbt, aus ihren Lösungen wird das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Die Zusammensetzung dieser Doppelcyanide ist eine verschiedene: $Cu^2(CN)^2 + KCN$; $Cu^2(CN)^2 + 2KCN$; $Cu^2(CN)^2 + 6KCN$.

Kupfercyanid: $Cu(CN)^2$, ist im reinen Zustande nicht bekannt. Ein unreines Präparat resultirt als ein braungelber Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von Kupfersulfat und Cyankalium oder von Kupferacetat und Blausäure. Dieser geht jedoch sehr schnell, unter Entwickelung von Cyangas, in kleine grüne Krystalle von Kupfercyanürcyanid: $Cu^3(CN)^4 + 5H^2O$, über.

Quecksilbercyanür: $Hg^2(CN)^2$, ist nicht bekannt.

Quecksilbercyanid: $Hg(CN)^2$.

Moleculargewicht: 252.

(In 100 Thln., Hg: 79,37; C: 9,52; N: 11,11.)

Syn.: *Hydrargyrum cyanatum.*

Geschichtliches. Das Quecksilbercyanid wurde bereits von Scheele (1783) durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd dargestellt. Die arzneiliche Anwendung desselben datirt jedoch erst aus neuerer Zeit.

Das Quecksilbercyanid entsteht beim Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in überschüssiger Blausäure oder beim Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilberoxyd, bis die blaue Farbe verschwunden ist.

Darstellung. a) Man bereite zunächst wässerige Blausäure (s. S. 676), bestimme den Gehalt derselben (s. S. 681), lasse etwa $^1/_{20}$ davon zurück und neutralisire dann den Rest mit einer berechneten Menge gelben Quecksilberoxyds. Hierauf füge man so viel von der reservirten Blausäure zu, bis die Lösung deutlich danach riecht, filtrire dieselbe und dampfe sie zur Krystallisation ein. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und nöthigenfalls aus der vierfachen Menge kochenden Wassers, unter Zusatz einer geringen Menge freier Blausäure (vor dem Erkalten) umzukrystallisiren. Die Mutterlaugen sind durch Eindampfen von Neuem zur Krystallisation zu bringen. Nach der Gleichung:

$$\underset{(54)}{2\,HCN} + \underset{(216)}{HgO} = \underset{(252)}{Hg(CN)^2} + H^2O.$$

liefern 54 Thle. Cyanwasserstoff 252 Thle. Quecksilbercyanid.

b) 4 Thle. Berlinerblau werden mit 3 Thln. gelben Quecksilberoxyds innig verrieben, das Gemisch alsdann in 20 Thln. Wasser suspendirt und hiermit, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Sollte dies nach $^1/_4$ stündigem Kochen noch nicht der Fall sein, so setze man der kochenden Mischung noch Quecksilberoxyd in kleinen Mengen bis zur Entfärbung zu. Hierauf filtrire man von dem ausgeschiedenen Eisenhydroxyd ab, koche letzteres noch einmal mit Wasser aus, wasche es mit heissem Wasser nach und dampfe dann die gesammten Filtrate, nach Zusatz von etwas freier Blausäure, zur Krystallisation ein.

Eigenschaften. Das Quecksilbercyanid bildet schwere (specif. Gewicht nahezu = 4), farblose, glänzende, stark giftig wirkende, quadratische Säulen von widerlich-bitterem Geschmacke. Dasselbe löst sich bei 15° C. in 6 Thln. Wasser und in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. mit neutraler Reaction. In absolutem Alkohol und in Aether ist es wenig löslich. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber, Dicyan und Paracyan (s. S. 674). Von verdünnten Oxysäuren wird das Quecksilbercyanid in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur langsam, unter Entwickelung von HCN, angegriffen; Haloidsäuren wirken stärker zersetzend darauf ein. Mit einer gleichen Menge Jod gemischt, und in einem Glühröhrchen erhitzt, liefert das Quecksilbercyanid ein gelbes, allmälig roth werdendes Sublimat von Quecksilberjodid, und darüber ein farbloses, aus feinen Nadeln bestehendes Sublimat von Jodcyan: CN.J.

Ammoniak, Kali- und Natronlauge, Kalkwasser, Alkalicarbonate und Natriumphosphat wirken auf Quecksilbercyanidlösung nicht ein, ebensowenig rufen bei genügender Verdünnung (1 : 20) Silbernitrat, Kaliumoxalat, Kaliumchromat, Kaliumdichromat, Ferro- und Ferricyankalium Fällungen hervor; in sehr concentrirter Lösung bilden diese Salze Doppelverbindungen mit dem Quecksilbercyanid. Auch mit den Alkalicyaniden [z. B. $Hg(CN)^2 + 2KCN$], sowie mit vielen Chlor-, Brom- und Jodmetallen [z. B. $Hg(CN)^2 + KJ$] geht das Quecksilbercyanid gut krystallisirende Doppelverbindungen ein. Quecksilberoxyd

löst sich in Quecksilbercyanidlösung zu schwer löslichem, farblosem Quecksilberoxycyanid von verschiedener Zusammensetzung. Schwefelwasserstoff scheidet aus Quecksilbercyanidlösung sofort schwarzes Schwefelquecksilber aus; beim Eindampfen mit überschüssigem Schwefelammonium oder Schwefelkalium resultirt rothes Schwefelquecksilber und Rhodanammonium, bezüglich Rhodankalium. Durch Gerbsäure- und durch Bleiacetatlösung wird die Lösung des Quecksilbercyanids getrübt.

Nach dem Verhalten gegen Jodalkyle (s. S. 699) zu urtheilen, scheint sich das Quecksilbercyanid von der Isocyanwasserstoffsäure: $C\equiv N-H$, abzuleiten.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilbercyanids ergiebt sich durch die Farbe, die klare und neutrale Löslichkeit in 6 Thln. Wasser und in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc., sowie durch die Flüchtigkeit beim Glühen auf dem Platinblech.

Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Quecksilbercyanids (1 : 20) werde durch Silbernitratlösung nicht getrübt: Quecksilberchlorid —.

Cyansilber: CN.Ag, scheidet sich als ein weisser, lichtbeständiger, käsiger Niederschlag aus, wenn zu einer Silbersalzlösung Blausäure oder die Lösung eines Cyanids gesetzt wird. In Wasser und in verdünnter Säure ist dasselbe unlöslich, von Ammoniak und von Cyankaliumlösung wird es dagegen leicht gelöst. Aus der Lösung des Cyansilbers in Cyankalium scheidet sich beim Verdunsten Kaliumsilbercyanid: AgCN + KCN, in farblosen, sechsseitigen Tafeln aus. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Lösen von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Cyankaliumlösung. Aus der Lösung des Kaliumsilbercyanids scheidet der galvanische Strom metallisches Silber als zusammenhängende Masse ab — Anwendung zum Versilbern anderer Metalle —.

Durch anhaltendes Glühen geht das Cyansilber in metallisches Silber über. Auch das Cyansilber scheint sich von der Isocyanwasserstoffsäure: $C\equiv N-H$, abzuleiten (vergl. S. 699).

Goldcyanür: AuCN, entsteht als ein in Wasser unlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver beim Eindampfen von Kaliumgoldcyanür: AuCN + KCN, mit Salzsäure. Letzteres Salz wird gebildet beim Lösen von Goldoxyd, Knallgold, Schwefelgold oder fein vertheiltem Gold (bei Luftzutritt) in Cyankalium. Es bildet farblose, in Wasser lösliche Prismen.

Goldcyanid: $Au(CN)^3 + 3H^2O$ (?) (aus dem Kaliumgoldcyanid durch H^2SiF^6 darstellbar), bildet farblose, tafelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Kaliumgoldcyanid: $Au(CN)^3 + KCN + H^2O$, bildet sich beim Vermischen von Goldchloridlösung mit einer Lösung von Cyankalium. Es bildet farblose, tafelförmige Krystalle. Eine wässerige Lösung desselben dient zur galvanischen Vergoldung.

Platincyanür: $Pt(CN)^2$, wird durch Erhitzen von Quecksilberplatincyanür als ein grünlichgelbes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver erhalten. Das Kaliumplatincyanür: $Pt(CN)^2 + 2KCN + 3H^2O$, entsteht durch Lösen von Platinchlorür in Cyankaliumlösung, durch längeres Kochen von Platinchlorid mit Cyankaliumlösung, sowie beim Schmelzen von Platinschwamm mit Cyankalium. Es bildet lange Prismen, die im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden Lichte blau gefärbt erscheinen. Durch doppelte Zersetzungen können aus dem Kaliumplatincyanür andere Doppelcyanüre des Platins dar-

gestellt werden, welche sich meist durch prächtige Fluorescenzerscheinungen auszeichnen.

Platincyanid: $Pt(CN)^4$, und Doppelcyanide desselben sind nicht bekannt. Eine Doppelverbindung des im freien Zustande nicht bekannten Platinsesquicyanids: $Pt^2(CN)^6$, wird gebildet beim Einleiten von Chlor in die concentrirte Lösung des Kaliumplatincyanürs. Das Kaliumplatinsesquicyanid: $Pt^2(CN)^6 + 4KCN + 6H^2O$, bildet kupferrothe Krystalle.

Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf concentrirte, wässerige Lösungen der Cyanide. Das Chlorcyan: CNCl, welches durch Einwirkung von Chlor auf feuchtes Quecksilbercyanid, sowie auf wässerige Blausäure gebildet wird, ist eine stechend riechende, äusserst giftige Flüssigkeit, die bei $+ 15{,}5^0$ C. siedet und bei $- 5^0$ C. erstarrt. Bei längerer Aufbewahrung geht das flüssige Chlorcyan in festes Chlorcyan: $(CN)^3Cl^3$, über.

Bromcyan: CNBr, und Jodcyan: CNJ, entstehen bei der Einwirkung von Brom, bezüglich Jod auf Cyankalium oder Cyanquecksilber als glänzende, stechend riechende, leicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln.

Wirken Chlor- und Bromcyan auf ätherische Ammoniaklösung ein, so scheidet sich Chlorammonium bezüglich Bromammonium aus, während Cyanamid: $CN.NH^2$ oder $C(NH)^2$, in Lösung bleibt und beim Verdunsten des Aethers sich in farblosen, bei 40^0 C. schmelzenden Krystallen abscheidet. Cyanamid entsteht auch durch Entschwefelung des Thioharnstoffs mit gelbem Quecksilberoxyd. In wässeriger, ammoniakalischer Lösung geht das Cyanamid durch Polymerisation in Dicyandiamid oder Param: $C^2N^2(NH^2)^2$, über, welches in farblosen, bei 205^0 C. schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Cyanide einwerthiger Alkoholradicale.
(Nitrile, Isonitrile.)

Wie bereits S. 674 erwähnt, sind die beiden isomeren Modificationen des Cyans: —C≡N und C≡N—, besonders in Verbindung mit einwerthigen Alkoholradicalen (Alkylen) bekannt. Je nachdem sich diese Alkylcyanide von dem eigentlichen Cyan: —C≡N, oder von dem Isocyan: C≡N—, ableiten, bezeichnet man dieselben als Nitrile, bezüglich als Isonitrile (R = einwerthiges Alkoholradical):

C≡N	N≡C
|	|
R	R
Nitril	Isonitril.

I. Nitrile.
(Acidonitrile, Acidylnitrile, Säurenitrile, Alkylcyanide.)

Als Nitrile bezeichnet man solche Cyanverbindungen von Alkoholradicalen, in welchen die Cyangruppe durch das Kohlenstoffatom direct mit dem Kohlenstoffkerne des betreffenden Alkoholradicals in Verbindung steht, z. B.:

C≡N	C≡N	C≡N
|	|	|
CH^3	C^2H^5	C^3H^7
Acetonitril	Propionitril	Butyronitril.

Die Nitrile, welche auch als die zusammengesetzten Aether der eigentlichen Cyanwasserstoffsäure: $H—C\equiv N$, anzusprechen sind, werden hauptsächlich auf folgende Weise gebildet:

1. Durch die Destillation eines innigen Gemenges von Cyankalium und den Alkalisalzen der Alkylschwefelsäuren, z. B.:

$$KCN + K(C^2H^5)SO^4 = C^2H^5.CN + K^2SO^4$$

Cyankalium, Aethylschwefelsaures Kalium, Propionitril, Kaliumsulfat.

2. Durch Erhitzen der Jodverbindungen der betreffenden Alkoholradicale mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 100° C., z. B.:

$$CH^3J + KCN = CH^3.CN + KJ$$

Jodmethyl, Cyankalium, Acetonitril, Jodkalium.

3. Durch Erhitzen der Aldoxime (s. S. 283) mit Essigsäureanhydrid, z. B.:

$$CH^3—CH{=}N.OH + (CH^3—CO)^2O = CH^3—C\equiv N + 2CH^3—CO.OH.$$

Acetaldoxim, Acetonitril

4. Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze einbasischer Säuren mit wasserentziehenden Agentien, wie Phosphorsäureanhydrid etc., z. B.:

$$CH^3—CO.ONH^4 = 2H^2O + CH^3—CN$$

Ammoniumacetat, Acetonitril.

Einestheils wegen dieser Bildungsweise, anderentheils wegen der leichten Rückverwandlung in die entsprechenden Säuren, bezüglich deren Salze (s. unten), bezeichnet man die Nitrile auch als Säurenitrile, Acidonitrile oder Acidylnitrile. Einige davon finden sich in dem animalischen Theer, dem *Oleum animale foetidum*, vor.

Die Nitrile sind farblose, in Wasser meist unlösliche, unzersetzt destillirbare, ätherartig riechende Flüssigkeiten. Durch Erhitzen mit Wasser verwandeln sie sich in die Ammoniumsalze der entsprechenden einbasischen Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, z. B.:

$$CH^3—CN + 2H^2O = CH^3—CO.ONH^4$$

Acetonitril, Ammoniumacetat.

Eine ähnliche Umwandlung erleiden die Nitrile beim Kochen mit Kalilauge oder mit starken Mineralsäuren, indem im ersten Falle unter Ammoniakentwickelung das Kaliumsalz der entsprechenden einbasischen Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, im letzteren Falle neben Ammoniumsalz die Säure selbst im freien Zustande gebildet wird, z. B.:

$$CH^3—CN + KOH + H^2O = CH^3—CO.OK + NH^3$$

Acetonitril, Kaliumacetat

$$CH^3—CN + HCl + 2H^2O = CH^3—CO.OH + NH^4Cl.$$

Acetonitril, Essigsäure

Mit trockenem Chlorwasserstoff vereinigen sich die Nitrile durch directe Addition zu festen, krystallinischen Körpern: Imidchloriden, z. B. $CH^3—C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown Cl\end{matrix}$, Acetimidchlorid. Noch leichter als HCl wird HBr und HJ von den Nitrilen addirt. Auch mit Brom (Br^2) findet eine ähnliche Vereinigung statt. Durch Einwirkung von Salzsäure, bei Gegenwart von Alkoholen, liefern die Nitrile Imidoäther (siehe S. 555).

Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam oder Natrium in alkoholischer Lösung) führt die Nitrile in primäre Aminbasen über, z. B.:

$$CH^3—CN + 4H = CH^3—CH^2 . NH^2$$
Acetonitril Aethylamin.

Hydroxylamin führt die Nitrile in die krystallinischen, sehr unbeständigen **Amidoxime** über, z. B.:

$$CH^3—CN + NH^2 . OH = CH^3—C\begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown N . OH \end{matrix}$$
Acetonitril Acetamidoxim.

Ueber das Verhalten der Nitrile gegen einbasische Säuren und deren Anhydride siehe S. 556, gegen H^2S siehe S. 555.

Formonitril: HCN, ist als Cyanwasserstoff bereits S. 677 besprochen.

Acetonitril: $CH^3—CN$ (Methylcyanür), findet sich in kleiner Menge im rohen Benzol. Es ist eine farblose, in Wasser lösliche, angenehm riechende, mit violettem Lichte brennende Flüssigkeit, welche bei 82° C. siedet.

Als Substitutionsproducte des Acetonitrils sind von **Kekulé** die **knallsauren Salze** oder **Fulminate** aufgefasst, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylalkohol bei Gegenwart von Silber- oder Quecksilbersalzen entstehen. Nach dieser Anschauungsweise erscheinen dieselben als Acetonitril: $CH^3—CN$, in welchem ein Atom Wasserstoff durch die Nitrogruppe: NO^2, und die übrigen beiden Wasserstoffatome durch zwei Atome Silber, bez. ein Atom Quecksilber, ersetzt sind: **Knallsilber**: $CAg^2(NO^2)—CN$; **Knallquecksilber**: $CHg(NO^2)—CN$. Nach **Steiner** kommt der im freien Zustande nicht bekannten Knallsäure die Formel $\begin{matrix} C=N . OH \\ \| \\ C=N . OH \end{matrix}$, nach **Nef** die Formel C=N . OH (C zweiwerthig) zu.

Knallsilber: $C^2N^2O^2Ag^2$ (Silberfulminat), bildet feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, die durch Stoss und durch Erhitzen über 100° heftig explodiren. Die Darstellung desselben entspricht der des Knallquecksilbers.

Knallquecksilber: $C^2N^2O^2Hg$ (Mercurifulminat), bildet weisse, seidenglänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche durch Stoss oder Schlag, oder durch Erhitzen mit starkem Knalle explodiren. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Nitromethannatrium: $CH^2Na . NO^2$, auf $HgCl^2$ in wässeriger Lösung. Um das Knallquecksilber darzustellen, löse man 1 Thl. Quecksilber in 12 Thln. Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,36 und füge hierzu 5,5 Thle. Alkohol von 90 Proc. Sobald in dem Gemische heftige Reaction eintritt, füge man zur Mässigung derselben allmälig noch 5,5 Thle. Alkohol von 90 Proc. zu. Die anfänglich eintretende, durch ausgeschiedenes metallisches Quecksilber bedingte Schwärzung verschwindet alsbald und es scheiden sich sodann krystallinische Flocken von Knallquecksilber aus, welche nach dem vollständigen Erkalten der Mischung zu sammeln und aus heissem Wasser umzukrystallisiren sind.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Knallquecksilber löse man 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure von 1,4 specif. Gewichte bei gewöhnlicher Temperatur und füge diese auf etwa 70° C. abgekühlte Lösung allmälig zu 550 g Alkohol von 95 Proc., welche sich in einem etwa 5 Liter fassenden, mit einem weiten Glasrohre als Luftkühler versehenen Kolben befinden. Falls die Reaction nicht unmittelbar beginnt, erwärme man den Kolbeninhalt gelinde auf dem Wasserbade, bis sich Bläschen zu entwickeln anfangen, und stelle ihn dann ins Freie. Ist die stürmische Reaction beendet, so fügt man etwas Wasser zu und lässt zur vollständigen Abscheidung des Knallquecksilbers erkalten.

Ein Gemisch aus 2 Thln. Knallquecksilber, 1 Thl. Salpeter und einer entsprechenden Menge eines Bindemittels dient als Füllmasse der Zündhütchen.

Die den knallsauren Salzen entsprechende Knallsäure: $C^2N^2O^2H^2$, ist, wie bereits erwähnt, im freien Zustande nicht bekannt; es gelingt nicht, sie aus ihren Salzen abzuscheiden, indem Schwefelwasserstoff daraus unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, Schwefelmetall und Schwefelcyanammonium; Chlorgas aber Chlormetall, Chlorpikrin (s. S. 143) und Chlorcyan erzeugt. Beim Erwärmen mit starker Salzsäure wird aus dem Knallquecksilber, unter Entwickelung von CO^2 (aus primär gebildeter Ameisensäure), salzsaures Hydroxylamin gebildet (vergl. I. anorgan. Theil, S. 283):

$$C^2N^2HgO^2 + 2HCl + 4H^2O = HgCl^2 + 2NH^2.OH + 2CH^2O^2.$$

Wird Knallsilber bei 0° mit Salzsäure von 25 Proc. behandelt, so lässt sich der Mischung durch Aether das leicht zersetzbare, stark giftige Formylchloridoxim: $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}{>}C{=}N.OH$, entziehen. Letzteres wird durch Silbernitrat wieder in Knallsilber verwandelt.

Die knallsauren Salze sind sehr giftig.

In naher Beziehung zu der Knallsäure steht die einbasische, schwierig krystallisirende Fulminursäure: $C^3N^3O^3H^3$, deren Kaliumsalz: $C^3N^3O^3H^2K$, beim Kochen von Knallquecksilber mit wässeriger Chlorkaliumlösung gebildet wird.

Das Propionitril: $C^2H^5—CN$ (Aethylcyanür), siedet bei 98° C.; das Butyronitril: $C^3H^7—CN$ (Propylcyanür), bei 118 bis 119° C.; das Isobutyronitril: $C^3H^7—CN$ (Isopropylcyanür), bei 107 bis 108° C.; das Isovaleronitril: $C^4H^9—CN$ (Isobutylcyanür), bei 126 bis 128° C.

Das Crotonitril: $C^3H^5—CN$ (Allylcyanür), welches im rohen Allylsenföl (siehe dort) vorkommt, ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 117 bis 118° C. siedet und bei 15° C. ein specif. Gewicht von 0,835 besitzt.

Das Bernsteinsäurenitril: $C^2H^4(CN)^2$ (Aethylencyanid, siehe S. 435), schmilzt bei 54° C. und siedet bei 266° C.

II. Isonitrile.

(Pseudonitrile, Carbylamine, Alkylisocyanide.)

Als Isonitrile bezeichnet man solche Cyanverbindungen von Alkoholradicalen, in welchen die Cyangruppe durch das Stickstoffatom mit dem Kohlenstoffkerne des betreffenden Alkoholradicales in Verbindung steht*), z. B.:

$N{\equiv}C$	$N{\equiv}C$	$N{\equiv}C$
|	|	|
CH^3	C^2H^5	C^3H^7
Methylisocyanür	Aethylisocyanür	Propylisocyanür.

Die Isonitrile, welche als die zusammengesetzten Aether der Isocyanwasserstoffsäure: $H—N{\equiv}C$, aufzufassen sind, werden gebildet:

1. Durch Einwirkung der Jodverbindungen der Alkoholradicale auf Cyansilber oder auf Cyanquecksilber, z. B.:

$$\underset{\text{Jodmethyl}}{CH^3J} + \underset{\text{Cyansilber}}{CNAg} = \underset{\text{Methylisocyanür}}{CH^3—NC} + \underset{\text{Jodsilber.}}{AgJ}$$

---

*) Nach Nef enthalten die Isonitrile ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom, z. B.: $C{=}N—CH^3$.

2. Beim Erwärmen von Chloroform und einer primären Aminbase mit alkoholischer Kalilösung, z. B.:

$$C^2H^5.NH^2 + CHCl^3 + 3KOH = C^2H^5{-}NC + 3KCl + 3H^2O.$$
Aethylamin Chloroform Aethylisocyanür

In geringer Menge entstehen die Isonitrile auch bei der Darstellung der Nitrile aus alkylschwefelsauren Salzen und Cyankalium und aus Jodalkyl und Cyankalium (siehe S. 697).

Die Isonitrile sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten von furchtbar unangenehmem Geruche und sehr giftigen Eigenschaften. In Wasser sind sie nur schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether.

Während aus den Nitrilen der Stickstoff leicht in Gestalt von Ammoniak abgeschieden werden kann, der Kohlenstoff der Cyangruppe aber fest mit dem des betreffenden Alkoholradicales verbunden bleibt, wird bei den Umsetzungen der Isonitrile das Kohlenstoffatom der Cyangruppe leicht abgespalten, während der Stickstoff mit dem betreffenden Alkoholradicale verbunden bleibt.

Gegen ätzende Alkalien verhalten sich die Isonitrile ziemlich beständig, dagegen werden sie durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in Ameisensäure und eine Aminbase gespalten, z. B.:

$$CH^3{-}NC + 2H^2O = H{-}CO.OH + CH^3{-}NH^2$$
Methylisocyanür Wasser Ameisensäure Methylamin.

Dieselbe Zersetzung vollzieht sich beim Erhitzen der Isonitrile mit Wasser auf etwa 180° C. HCl liefert in ätherischer Lösung mit den Isonitrilen ein krystallinisches Additionsproduct; HgO führt dieselben in Isocyansäureäther: $R^1N{=}CO$ (siehe dort) über.

Das Methylisocyanür: $CH^3.NC$ (Methylcarbylamin), welches im Gifte der Kröte enthalten sein soll, siedet bei 58 bis 59° C.; das Aethylisocyanür: $C^2H^5.NC$ (Aethylcarbylamin), bei 79° C.; das Isoamylisocyanür: $C^5H^{11}.NC$ (Isoamylcarbylamin), bei 137° C.

Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen.

Als Ferro- bezüglich als Ferricyanverbindungen bezeichnet man eine Anzahl eigenthümlicher Doppelcyanide, welche den Atomcomplex $Fe(CN)^6 = Cfy$ enthalten. Da bei den Umsetzungen, welche diese Verbindungen erleiden, die Gruppe $Fe(CN)^6$ stets intact bleibt, und in diesen Doppelcyaniden das Eisen nicht nach den gewöhnlichen analytischen Verfahren nachweisbar ist — es wird weder durch ätzende, noch durch kohlensaure, noch durch Schwefelalkalien gefällt —, so betrachtet man den Atomcomplex $Fe(CN)^6$ als ein Radical. Tritt dieses Radical vierwerthig auf, so bezeichnet man dasselbe als Ferrocyan, fungirt es dagegen nur als dreiwerthiger Atomcomplex, so führt es den Namen Ferricyan. Die Basis der Ferrocyanide und Ferricyanide bilden je das Ferrocyankalium: $K^4Fe(CN)^6$, und das Ferricyankalium: $K^3Fe(CN)^6$, bezüglich die diesen Kaliumsalzen entsprechenden Wasserstoffverbindungen, der Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, und der Ferricyanwasserstoff: $H^3Fe(CN)^6$. Die nähere Constitution dieser Verbindungen und die scheinbare Verschiedenheit in der Werthigkeit der darin enthaltenen Radicale: $Fe(CN)^6$, lässt sich leicht aus der Werthigkeit des Eisens er-

klären. Wie im I. anorgan. Theile, S. 734 erörtert wurde, tritt das vierwerthige Eisen als Einzelatom in den Ferroverbindungen scheinbar nur zweiwerthig, in den Ferriverbindungen scheinbar nur dreiwerthig auf, z. B.:

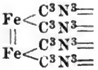


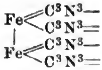
Ferrochlorid
Fe^2Cl^4 oder $FeCl^2$



Ferrichlorid
Fe^2Cl^6 oder $FeCl^3$.

Wird in dem Ferrochlorid jedes Atom Chlor durch das dreiwerthige Radical C^3N^3 *) (Tricyan- oder Prussiankern) ersetzt, so resultirt der Atomcomplex $Fe^2(CN)^{12}$ als achtwerthiges Radical, findet dagegen in dem Ferrichlorid der Ersatz der sechs Chloratome durch viermal die dreiwerthige Gruppe C^3N^3 statt, so entsteht das sechswerthige Radical $Fe^2(CN)^{12}$:



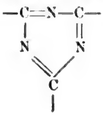


Die im Vorstehenden gebrauchten Formeln der Kalium- und der Wasserstoffverbindungen des Ferro- und Ferricyans sind somit entsprechend der Constitution dieser beiden Radicale zu verdoppeln. Der grösseren Einfachheit wegen sollen in dem vorliegenden Werke für die Verbindungen dieser beiden Radicale nur die halbirten Formeln gebraucht, deshalb die Radicale selbst nur halb so gross angenommen und somit entsprechend obiger Formelschreibweise das halbirte Radical Ferrocyan: $Fe(CN)^6$, als vierwerthig, das halbirte Radical Ferricyan: $Fe(CN)^6$, als dreiwerthig betrachtet werden.

Die Ferro- und die Ferricyanverbindungen sind nicht giftig. Die Ferro- und die Ferricyanide der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser löslich, die der Erdmetalle und der Schwermetalle dagegen unlöslich. Die in Wasser löslichen Ferrocyanide besitzen im krystallisirten Zustande eine gelbe, die entsprechenden Ferricyanide eine rubinrothe Farbe. Kalihydrat führt die unlöslichen Ferrocyanide in lösliches Ferrocyankalium über, indem das mit dem Ferrocyan verbundene Metall als Oxyd abgeschieden oder durch das überschüssige Alkali gelöst wird. Die unlöslichen Ferricyanide liefern bei analoger Behandlung meist ein Gemisch aus Ferri- und Ferrocyankalium.

---

*) Die Constitution dieser dreiwerthigen Gruppe ist wahrscheinlich die folgende:



Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Ferro- und Ferricyanide vollständig, meist unter Entwickelung von Kohlenoxyd. Chlor, Brom und andere Oxydationsmittel führen die Ferrocyanide in Ferricyanide über. Salpetersäure und salpetrige Säure führen die Ferro- und Ferricyanide zunächst in Nitroprusside (siehe unten) über und bewirken bei längerer Einwirkung schliesslich tiefergreifende Zersetzungen.

I. Ferrocyanide.

Ferrocyankalium: $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 422.

(In 100 Thln., K: 36,97; Fe: 13,27; CN: 36,97; H^2O: 12,79.)

Syn.: *Kalium ferrocyanatum*, *Ferro-kalium-cyanatum*, *Kalium borussicum*, gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür.

Geschichtliches. Das Ferrocyankalium ist im unreinen Zustande von Dippel (1710), im reinen Zustande von Macquer (1750) zuerst dargestellt.

Das Ferrocyankalium verdankt seinen Namen „gelbes Blutlaugensalz“ dem Umstande, dass es früher durch Erhitzen von Blut und Pottasche bereitet wurde. Dasselbe bildet sich beim Erwärmen von Cyankaliumlösung mit Eisensulfür, Eisenoxydulhydrat, Eisenoxydulcarbonat und sogar mit fein vertheiltem metallischem Eisen.

Darstellung. Die fabrikmässige Darstellung des Blutlaugensalzes geschieht meist durch Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Stoffe oder der daraus bereiteten Kohle mit Pottasche unter Zusatz von Eisen, bei Abschluss der Luft. Zu diesem Zwecke trocknet man zunächst die stickstoffhaltigen Rohmaterialien, wie Horn, Haare, Abfälle von Leder, Wolle, seltener Blut, in Darrkammern bis zur beginnenden Zersetzung, oder man verkohlt dieselben in gusseisernen Kesseln, wobei schon der grösste Theil des Stickstoffs als Ammoniak und Ammoniumcarbonat entweicht, die durch geeignete Vorrichtungen zu besonderer Verarbeitung aufgefangen werden. Das weitere Zusammenschmelzen der Rohmaterialien geschieht entweder in geschlossenen eisernen Gefässen (Muffeln oder Birnen), oder im offenen Flammenofenfeuer. Das Mengenverhältniss zwischen Pottasche, Eisen und stickstoffhaltiger Substanz ist je nach dem Stickstoffgehalte der letzteren ein sehr verschiedenes. Meist trägt man die stickstoffhaltige Substanz im Verein mit dem Eisen allmälig in die glühende, im Ueberschuss angewendete, geschmolzene Pottasche ein und regelt hierdurch einestheils die sehr lebhafte Reaction, anderentheils verhütet man das Uebersteigen der Schmelze. Ist die Masse vollkommen gemischt und vollständig geschmolzen, so wird sie ausgeschöpft, nach dem Erkalten zerkleinert und alsdann mit heissem Wasser extrahirt. Die ausgelaugten kohlehaltigen Rückstände, die Schwärze oder der Satz, dienen als Entfärbungsmittel für Ozokerit, Paraffinöl etc. Das durch Einwirkung der stickstoffhaltigen Kohle auf die Pottasche gebildete, in der Schmelze als Hauptbestandtheil vorhandene Cyankalium:

$$K^2CO^3 + 4C + 2N = 2KCN + 3CO,$$

setzt sich bei diesem Auslaugungsprocesse mit dem Schwefeleisen, welches durch gemeinsame Einwirkung von Kohle und Eisen auf die schwefelsauren

Salze der Pottasche und die Schwefelverbindungen der stickstoffhaltigen Rohstoffe gebildet ist, zu Ferrocyankalium um:

$$6KCN + FeS = K^2S + K^4Fe(CN)^6.$$

Die Rohschmelze selbst enthält noch kein Ferrocyankalium, sondern als wesentlichsten Bestandtheil nur Cyankalium neben kleineren oder grösseren Mengen von Schwefelcyankalium, cyansaurem Kalium, Schwefelkalium, Schwefeleisen, Kaliumeisensulfuret, unveränderter Pottasche und deren Verunreinigungen. Die durch Extrahiren der Schmelze gewonnene Lauge, „die Blutlauge", welche durch gelöstes Eisenkaliumsulfuret: $K^2S + FeS$, meist grün bis schwarzgrün gefärbt ist, liefert nach dem Klären, Eindampfen und Krystallisiren zunächst das „Rohsalz", welches alsdann durch Umkrystallisiren und langsames Erkaltenlassen der heissen Lösungen in das „Reinsalz" des Handels übergeführt wird.

Die im Ueberschusse angewendete, und in Folge dessen unveränderte Pottasche verbleibt in den letzten Mutterlaugen. Dieselben werden zur Trockne verdampft, und wird der Rückstand „Blaukali" zu neuen Schmelzen verwendet.

Da bei Anwendung von möglichst schwefelfreien Rohmaterialien die Ausbeute an Cyankalium unter obigen Bedingungen wesentlich erhöht wird, so wendet man häufig zur Blutlaugensalzdarstellung möglichst gereinigte Pottasche an, schmilzt diese ohne Eisenzusatz mit den stickstoffhaltigen Rohstoffen zusammen und digerirt schliesslich die durch Extrahiren der Schmelze erhaltene Lauge mit frisch gefälltem Eisenhydroxydul oder Eisenoxydulcarbonat:

$$6KCN + FeCO^3 = K^4Fe(CN)^6 + K^2CO^3.$$

Zur Darstellung von Ferrocyankalium dient auch die erschöpfte Laming'sche Gasreinigungsmasse (siehe S. 126), welche neben Schwefel, Rhodanammonium und anderen Ammoniumverbindungen auch Berlinerblau enthält. Diese Massen werden zunächst durch Ausziehen mit Wasser von löslichen Ammoniaksalzen und hierauf durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff von Schwefel befreit. Alsdann erwärmt man dieselben mit Kalk zur Zersetzung der nicht löslichen Ammonverbindungen und Ueberführung des Berlinerblaus in lösliches Ferrocyancalcium. Die schliesslich durch Auslaugen erzielte Ferrocyancalciumlösung wird entweder direct auf Berlinerblau (durch Fällung mit Eisensalzen), oder auf Ferrocyankalium verarbeitet. Im letzteren Falle führt man das Ferrocyancalcium durch Eindampfen mit einer äquivalenten Menge Chlorkalium zunächst in die schwer lösliche, leicht auswaschbare Verbindung $CaK^2Fe(CN)^6$ über und verwandelt letztere schliesslich durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung in $K^4Fe(CN)^6$.

Kleine Mengen von Ferrocyankalium werden (in Folge des Stickstoffgehaltes der Steinkohle) auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Pottasche nach dem Leblanc'schen Verfahren gewonnen.

Eigenschaften. Das Ferrocyankalium bildet grosse, citronengelbe bis orangefarbene, luftbeständige Octaëder des quadratischen Systems mit stark ausgebildeter basischer Endfläche. Nach Wyrubow setzen sich die Krystalle des Ferrocyankaliums nur aus dünnen Lamellen des monoklinen Systems zusammen. Die Krystalle sind sehr weich und besitzen ausgezeichnete Spaltbarkeit. Das specif. Gewicht derselben beträgt 1,86. Das krystallisirte Salz enthält drei Molecüle Krystallwasser, welches es bei 100° C. vollständig verliert; es zerfällt dabei zu einem weissen

Pulver. Bei stärkerem Erhitzen wird es unter Bildung von Cyankalium zersetzt (s. S. 689). Das krystallisirte Salz löst sich in 4 Thln. Wasser von 15° C. und in 2 Thln. von 100° C. zu einer gelben, salzig schmeckenden, nicht giftig wirkenden, neutralen Flüssigkeit. In Alkohol ist dasselbe nicht löslich. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Sonnenlichte, erleidet die wässerige Lösung des Ferrocyankaliums allmälig eine Zersetzung.

Stärkere Mineralsäuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Ferrocyankaliums Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, ab; beim Erhitzen entwickelt sich Blausäure (vergl. S. 681). Auch stark verdünnte anorganische und organische Säuren, ja sogar CO^2 und H^2S (nicht dagegen bei Gegenwart von Natriumbicarbonat, siehe S. 680), machen aus siedender Blutlaugensalzlösung Cyanwasserstoff frei.

Der Ferrocyanwasserstoff: $H^4Fe(CN)^6$, bildet farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende, blätterige Krystalle, welche in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Derselbe ist eine schwache vierbasische Säure. An der Luft und beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung zersetzt er sich leicht unter Blaufärbung und Entwickelung von Cyanwasserstoff.

Zur Darstellung des Ferrocyanwasserstoffs versetze man bei Luftabschluss eine kalte, wässerige Ferrocyankaliumlösung (1 : 5) mit starker Salzsäure und schüttele die Mischung zur Vermehrung der Abscheidung mit Aether.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme das Ferrocyankalium vollständig unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Bildung von Eisen-, Kalium- und Ammoniumsulfat:

$$K^4Fe(CN)^6 + 6H^2SO^4 + 6H^2O = 6CO + FeSO^4 + 2K^2SO^4 + 3(NH^4)^2SO^4.$$

Mässig concentrirte Salpetersäure führt das Ferrocyankalium in Nitroprussidkalium über (siehe unten); concentrirte Salpetersäure bewirkt, besonders in der Wärme, vollständige Zersetzung unter Entwickelung von Cyan und Stickstoff, sowie Bildung von Oxalsäure etc.

Salpetrige Säure verwandelt das Ferrocyankalium in verdünnter essigsaurer Lösung in Ferricyankalium. Da diese Umsetzung sich durch das Auftreten einer mehr oder minder intensiven Gelbfärbung bemerkbar macht, so ist diese Reaction zum Nachweise kleiner Mengen von salpetriger Säure empfohlen.

Chlor und Brom führen das Ferrocyankalium in Ferricyankalium (s. dort) über. Dieselbe Umwandlung bewirken auch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Braunstein, Chromsäure und andere Oxydationsmittel. Jod bewirkt diese Umwandlung nur theilweise. Bei anhaltender Einwirkung von Chlor oder von Brom, namentlich in der Wärme, entsteht Berlinergrün: $Fe^3(CN)^8$, als ein grünes, leicht in Berlinerblau übergehendes Pulver.

Mit den Salzen der alkalischen Erdmetalle und der Schwermetalle liefert die Lösung des Ferrocyankaliums in Wasser schwer- oder unlösliche Niederschläge, indem hierbei die vier Atome Kalium entweder ganz oder theilweise durch jene Metalle ersetzt werden. Besonders

charakteristisch ist das Verhalten des Ferrocyankaliums gegen Eisensalze: Wird seine wässerige Lösung bei Luftabschluss mit einer Eisenoxydulsalzlösung versetzt, so entstehen weisse Niederschläge von Kaliumferroeisencyanür und Ferroeisencyanür: $K^2Fe[Fe(CN)^6]$ und $Fe^2[Fe(CN)^6]$, welche sich bei Luftzutritt beide blau färben. Erstere Verbindung bildet sich auch bei der Darstellung der Blausäure (vergl. S. 681). Eisenoxydsalze bewirken in der Lösung des Ferrocyankaliums sofort einen tiefblauen Niederschlag von Berlinerblau (s. dort).

Anwendung. Das Ferrocyankalium findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung des Berlinerblaus, des Cyankaliums, des Ferricyankaliums, sowie der meisten anderen Cyanverbindungen. Auch zur oberflächlichen Umwandlung von Eisen in Stahl, sowie zur Herstellung des weissen Schiesspulvers (28 Thle. $K^4Fe(CN)^6$, 23 Thle. Zucker, 49 Thle. $KClO^3$) wird dasselbe benutzt. In der analytischen Chemie dient es als empfindliches Reagens auf Eisenoxydsalze.

Prüfung. Das Ferrocyankalium gelange nur in wohlausgebildeten, rein gelben oder orangegelben Krystallen zur Anwendung. Dasselbe enthalte nur Spuren von Kaliumsulfat; es sei frei von Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat, sowie von Chlorkalium.

Die wässerige Lösung reagire neutral und brause nicht auf Zusatz einer verdünnten Mineralsäure auf: Kaliumcarbonat —; Chlorbaryum rufe in der 1:100 bereiteten Lösung keine, oder doch nur erst nach einiger Zeit eine sehr schwache Trübung hervor: Kaliumsulfat —. Ueber die Prüfung auf Chlorkalium vergl. Prüfung des Ferricyankaliums.

Um Ferrocyankalium in einer Lösung maassanalytisch zu bestimmen, füge man der stark verdünnten (etwa 1:1000), mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit unter Umrühren so lange Chamäleonlösung zu, bis die rein gelbe Farbe in eine rothgelbe übergegangen ist. Der Wirkungswerth der Chamäleonlösung ist vorher gegen reines Blutlaugensalz festzustellen. Zur besseren Markirung der Endreaction kann man der Lösung auch eine Spur eines Eisenoxydsalzes zusetzen und dann titriren, bis die blaugrüne Farbe in Roth übergegangen ist.

Specif. Gewicht wässeriger Ferrocyankaliumlösung bei 15° C. (Schiff):

Proc. $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$:	3	6	9	12	15	18
Specif. Gewicht:	1,0175	1,0356	1,0542	1,0734	1,0932	1,1136.

Ferrocyannatrium: $Na^4Fe(CN)^6 + 10H^2O$, und Ferrocyanammonium: $(NH^4)^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$, welche durch Neutralisation von Ferrocyanwasserstoffsäure oder durch Erwärmen von Berlinerblau mit Natronlauge, beziiglich Ammoniakflüssigkeit entstehen, bilden gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Ferrocyanbaryum: $Ba^2Fe(CN)^6 + 6H^2O$, krystallisirt in kleinen, vierseitigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen. Die Darstellung desselben entspricht der des Natriumsalzes. Ferrocyanbaryum-Kalium: $BaK^2Fe(CN)^6 + 3H^2O(5H^2O)$, entsteht beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Chlorbaryum und Ferrocyankalium. Es bildet gelbliche, glänzende, schwer lösliche Krystalle.

Den beiden Baryumferrocyaniden entsprechen auch je zwei Calcium-, Strontium- und Magnesiumferrocyanide, welche jenen in ihrer Zu-

sammensetzung, ihren Eigenschaften und ihrer Darstellungsweise gleichen. In Wasser sind die Verbindungen $Ca^2Fe(CN)^6 + 12H^2O$; $Sr^2Fe(CN)^6 + 15H^2O$ ($8H^2O$); $Mg^2Fe(CN)^6 + H^2O$ leicht löslich, wogegen die kaliumhaltigen Verbindungen $CaK^2Fe(CN)^6$; $SrK^2Fe(CN)^6 + 3H^2O$; $MgK^2Fe(CN)^6$ in Wasser schwer löslich sind.

Die Ferrocyanide der meisten anderen Metalle werden als unlösliche, zuweilen noch kaliumhaltige Niederschläge erhalten, wenn man Ferrocyankaliumlösung zu den betreffenden Metallsalzlösungen fügt.

Ferrocyanblei: $Pb^2Fe(CN)^6$, ist ein weisser, in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag.

Ferrocyanzink: $Zn^2Fe(CN)^6 + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 396.

(In 100 Thln., Zn: 32,83; Fe: 14,14; CN: 39,39; H^2O: 13,64.)

Syn.: *Zincum ferrocyanatum, Zincum cyanatum cum ferro, Zincum borussicum, Zincum zooticum,* Zinkeisencyanür.

Darstellung. Eine Lösung von 6 Thln. Ferrocyankalium in 60 Thln. Wasser werde unter Umrühren in eine Auflösung von 8,5 Thln. Zinksulfat in 180 Thln. Wasser gegossen:

$$\underset{\substack{\text{Ferrocyankalium}\\(422)}}{[K^4Fe(CN)^6+3H^2O]} + \underset{(574)}{2(ZnSO^4+7H^2O)} = \underset{\substack{\text{Ferrocyanzink}\\(396)}}{[Zn^2Fe(CN)^6+3H^2O]}$$

$$+ 2K^2SO^4 + 14H^2O.$$

Der entstandene weisse Niederschlag werde zunächst durch Decantiren, dann auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaction mehr liefert, und schliesslich bei mässiger Wärme getrocknet.

Eigenschaften. Das Ferrocyanzink ist ein nicht giftiges, weisses, geruch- und geschmackloses, amorphes Pulver, welches in Wasser, Ammoniak und verdünnten Säuren unlöslich ist. Beim Kochen mit etwas stärkeren Mineralsäuren liefert es Cyanwasserstoff. Von Kali- und Natronlauge wird es beim Erwärmen gelöst. Bei Luftzutritt geglüht, verwandelt sich das Ferrocyanzink in ein Gemisch von Zinkoxyd und Eisenoxyd, dem meist etwas Kaliumcarbonat beigemengt ist, da es nur schwierig gelingt, das Präparat durch Auswaschen vollständig von Kaliumsalzen zu befreien.

Prüfung. Das Ferrocyanzink sei ein weisses Pulver, welches an verdünnte Salzsäure (1 : 10) und verdünnten Salmiakgeist (1 : 10) nichts abgiebt. In Kali- oder Natronlauge löse es sich beim Erwärmen vollständig auf. Der salzsaure Auszug des Präparates liefere keine Blausäurereaction (vgl. S. 678 u. f.), auch werde er durch Chlorbaryumlösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt.

Das Ferrocyanzink ist stets auch dann zu dispensiren, wenn nur *Zincum cyanatum*, *Zincum hydrocyanatum*, *Zincum zooticum*, *Zincum borussicum* verordnet wird, es sei denn, dass ausdrücklich die Angabe „*sine ferro*“ beigefügt ist. Nur in letzterem Falle ist das giftige Cyanzink: $Zn(CN)^2$, arzneilich zu verabfolgen (vergl. S. 692).

Ferrocyancadmium ist ein weisser, Ferrocyannickel ein grünlicher, Ferrocyankobalt ein rothvioletter Niederschlag.

Ferrocyaneisen: $Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + xH^2O$ oder $Fe^7(CN)^{18} + xH^2O$.

Syn.: *Ferrum cyanatum*, *Ferrum borussicum*, *Ferrum zooticum*, Ferrieisencyanür, Ferriferrocyanid, Berlinerblau.

Mit dem Namen „Berlinerblau" fasst man häufig alle blauen Farbstoffe zusammen, die aus Ferro- und Ferricyankalium durch Wechselzersetzung mit Eisensalzen erhalten werden. Berlinerblau im engeren Sinne ist jedoch nur die Eisenoxydverbindung des Ferrocyans, der im reinen Zustande obige Formel zukommt.

Geschichtliches. Das Berlinerblau ist die ältest bekannte der Cyanverbindungen. Es wurde durch Zufall (etwa 1704) von Diesbach und Dippel entdeckt, als Ersterer Cochenillelack mittelst eines Kalis bereiten wollte, welches zuvor von Dippel zur Reinigung des nach ihm benannten Thieröls verwendet worden war. Die Methode der Darstellung veröffentlichte jedoch erst Woodward im Jahre 1724.

Darstellung. Im reinen Zustande erhält man das Berlinerblau, wenn man eine Lösung von Ferrocyanwasserstoff zu einer Lösung von Eisenchlorid setzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung zu einer etwas im Ueberschusse befindlichen Eisenchloridlösung:

$$3[K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O] + 2Fe^2Cl^6 = (Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + xH^2O) + 12KCl$$

Ferrocyankalium — Eisenchlorid — Berlinerblau — Chlorkalium.

Das auf letztere Weise gebildete Berlinerblau ist stets kalihaltig, jedoch lässt es sich durch anhaltendes Auswaschen mit salzsäurehaltigem, heissem Wasser auch in die reine Verbindung überführen. Zur Darstellung des Berlinerblaues giesse man unter Umrühren eine Lösung von 10 Thln. Ferrocyankalium in 100 Thln. Wasser in ein Gemisch aus 18 Thln. officineller Eisenchloridlösung vom specif. Gewichte 1,280 bis 1,282 und 120 Thln. Wasser. Nach dem Absetzen werde der voluminöse blaue Niederschlag sorgfältig durch Decantiren, und zwar zunächst mit salzsäurehaltigem, schliesslich mit reinem, heissem Wasser ausgewaschen. Da der Niederschlag beim Trocknen fest an dem Filter haftet, so löse man ihn nach dem Abtropfen noch feucht davon ab und trockne ihn in einer Porcellanschale oder auf einer porösen Thonplatte.

Eigenschaften. Das Berlinerblau bildet ein tiefblaues, amorphes Pulver oder tiefblaue, fast schwarze Massen mit kupferfarbenem Glanze. Im lufttrockenen Zustande enthält es noch 20 bis 25 Proc. Wasser, welches unter theilweiser Zersetzung erst vollständig bei 250° C. entweicht. In Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren ist es unlöslich. Namentlich im frisch gefällten Zustande oder nach vorheriger Behandlung mit verdünnter Salzsäure löst sich das Berlinerblau in wässeriger Oxalsäurelösung und in weinsaurer Ammoniumlösung zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche bisweilen als Tinte Verwendung findet. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Blausäureentwickelung zu einer farblosen, kleisterartigen Masse, aus der durch Zusatz von Wasser wieder Berlinerblau gebildet wird. Aehnlich verhält sich auch concentrirte Salzsäure bei mässiger Wärme. Kali- oder Natronlauge zersetzen das Berlinerblau in Eisenhydroxyd und in Kalium- bezüglich Natriumeisencyanür. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich allmälig in Eisenoxyd.

Das käufliche Berlinerblau — Hamburger-, Erlangerblau, Diesbacherblau, Williamson's Blau, Mineralblau etc. — ist fast immer ein Gemisch aus verschiedenen Eisenferrocyaniden, denen nicht selten

noch fremde Beimengungen, wie Thonerde, Kreide, Gyps, Schwerspath etc., zugefügt werden. Zur Darstellung des käuflichen Berlinerblaues wendet man selten reines Eisenoxydsalz an, sondern benutzt zur Fällung der Blutlaugensalzlösung gewöhnlich nur Eisenvitriol, welcher mehr oder minder stark oxydhaltig ist. Der hierdurch gebildete hellblaue Niederschlag, welcher aus einem Gemische von Berlinerblau und weissem Ferrokaliumeisencyanür: $K^2Fe[Fe(CN)^6]$, besteht, wird alsdann behufs vollständiger Umwandlung in Berlinerblau mit lufthaltigem Wasser oder mit Chlorwasser gewaschen und schliesslich zur Entfernung von Eisenoxyd und basischen Eisensalzen mit Salzsäure behandelt. An Stelle von Chlorwasser dient häufig auch Salpetersäure. Je nach den bei der Darstellung des Berlinerblaues in der Technik angewendeten Methoden resultirt dieser Farbstoff in verschiedenen Nüancen: mit Ultramarinton, mit Indigoton, mit Rothstich etc.

Die Darstellung des käuflichen Berlinerblaues geschieht häufig auch in der Weise, dass man Blutlaugensalzlösung mit oxydfreiem Eisenvitriol heiss fällt, den entstandenen weissen Niederschlag von Ferrokaliumeisencyanür rasch auswäscht und ihn dann mit Chlor oder Salpetersäure oder auch Eisenchlorid so weit oxydirt, bis er eine rein blaue Farbe angenommen hat.

Der Hauptbestandtheil des auf diese Weise gewonnenen käuflichen Berlinerblaues scheint die Verbindung $Fe^5(CN)^{12}$ zu sein, welche identisch mit dem Turnbull's Blau (siehe unten) ist.

Die reinsten Sorten des Berlinerblaues pflegen als „Pariser Blau“ bezeichnet zu werden.

Das Berlinerblau findet Anwendung als Malerfarbe, ferner im Zeug- und Tapetendruck, sowie zum Färben von Wolle, Baumwolle und Seide. Für letztere Zwecke pflegt man den Farbstoff meist direct auf der Faser zu erzeugen, indem man entweder die zu färbenden Stoffe mit Eisenoxydsalzlösung imprägnirt und sie alsdann durch eine mit Schwefelsäure angesäuerte Blutlaugensalzlösung hindurchzieht, oder indem man die Faser mit Ferrocyanwasserstoffsäure tränkt und sie alsdann der Einwirkung der Luft aussetzt, wodurch Blausäure entweicht und Berlinerblau sich abscheidet.

Zur Erkennung des Berlinerblaues und der damit gefärbten Gegenstände dient das Verhalten gegen Natronlauge. Versetzt man damit den betreffenden blauen Farbstoff, so verschwindet die Blaufärbung, um auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure wieder zu erscheinen. Unterwirft man ferner das Berlinerblau mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) der Destillation, so lässt sich in dem Destillate leicht Blausäure nach den auf S. 678 u. f. angegebenen Reactionen nachweisen.

Prüfung. Um das Berlinerblau auf fremde Beimengungen zu prüfen, äschere man 1 bis 2 g davon durch anhaltendes schwaches Glühen in einem offenen Tiegel vollständig ein (vergl. S. 220), zerreibe den kohlefreien Rückstand und koche ihn alsdann mit Salzsäure: unter schwachem Aufbrausen resultire eine vollständige Lösung: Schwerspath, Kieselsäure etc. —. Bei zu starkem Glühen des Berlinerblaues löst sich das zurückbleibende Eisenoxyd nur sehr langsam auf. Nachdem die so erzielte Lösung mit etwas Salpetersäure gekocht ist, theile man dieselbe in zwei Theile, versetze den einen mit überschüssigem Salmiakgeist, den anderen mit überschüssiger Natronlauge und filtrire. Das ammoniakalische Filtrat sei ungefärbt: Kupfer —, und erleide auf Zusatz von Natriumcarbonat keine Trübung: alkalische Erden —. Das alkalische Filtrat werde weder durch Schwefelwasserstoff: Blei, Zink —, noch, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Ammoniumcarbonatlösung getrübt: Thonerde —.

Kaliumferrocyaneisen: $K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + xH^2O$.
Lösliches Berlinerblau, Kaliumferrieisencyanür, Kaliumferriferrocyanid.

Das in Wasser lösliche Berlinerblau wird gebildet, wenn man die Lösungen von 2 Mol. Ferrocyankalium und von 1 Mol. Eisenchlorid vermischt:

$$2[K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O] + Fe^2Cl^6 = (K^2Fe^2[Fe(CN)^6]^2 + xH^2O) + 6KCl$$

Ferrocyankalium Kaliumferrocyaneisen.

Zur Darstellung des löslichen Berlinerblaues giesse man unter Umrühren eine Lösung von 10 Thln. Ferrocyankalium in 100 Thln. Wasser in ein Gemisch von $8^1/_2$ Thln. officineller Eisenchloridlösung vom specif. Gewichte 1,280 bis 1,282 und 100 Thln. Wasser. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt und mit verdünntem Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand ist hierauf zur vollständigen Entfernung von noch anhaftendem Blutlaugensalz in Wasser zu lösen, durch Zusatz von etwas Alkohol wieder zu fällen und schliesslich nach dem Abtropfen bei mässiger Wärme zu trocknen.

Eigenschaften. Das lösliche Berlinerblau bildet ein tiefblaues Pulver oder blauviolett gefärbte, amorphe Massen. In reinem Wasser löst es sich mit prachtvoll blauer Farbe; in Salzlösungen und in Alkohol, selbst auch in verdünntem, ist es unlöslich. Beim Kochen trübt sich die blaue wässerige Lösung unter Abscheidung eines braunen Bodensatzes. Durch Trocknen bei 100 bis 110° C. verliert das Präparat seine Löslichkeit in Wasser.

Die meisten Metallsalze scheiden aus der Lösung des Berlinerblaues unlösliche Niederschläge ab. Eisenoxydulsalzlösung verwandelt es in Turnbull's Blau: $Fe^5(CN)^{12}$; Eisenoxydsalzlösung in gewöhnliches, in Wasser unlösliches Berlinerblau.

Das lösliche Berlinerblau findet eine beschränkte Anwendung zur Herstellung blauer Tinte.

Ferrocyanmangan: $Mn^2Fe(CN)^6 + 7H^2O$, ist ein braunes, Ferrocyankupfer: $Cu^2Fe(CN)^6 + 10H^2O$ (Hatschettbraun), ein rothbraunes Pulver; Mercuro- und Mercuriferrocyan bilden weisse Pulver; Ferrocyansilber: $Ag^4Fe(CN)^6 + H^2O$, ist ein weisser, in Ammoniak und in kochender Schwefelsäure (Wasser und Schwefelsäure zu gleichen Theilen) löslicher, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.

II. Ferricyanverbindungen.

Ferricyankalium: $K^3Fe(CN)^6$.

Moleculargewicht: 329.

(In 100 Thln., K: 35,56; Fe: 17,02; CN: 47,42.)

Syn.: *Kalium ferricyanatum*, *Ferri-kalium cyanatum*, rothes Blutlaugensalz, Gmelin'sches Salz, Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid.

Geschichtliches. Das Ferricyankalium ist von L. Gmelin im Jahre 1822 entdeckt. Dasselbe entsteht durch Oxydation des Ferrocyankaliums (vergl. S. 704).

Darstellung. In eine 1:6 verdünnte, kalte, wässerige Lösung von Ferrocyankalium leite man so lange Chlor ein, oder füge besser so viel Brom

zu, bis eine zuvor mit Wasser verdünnte Probe der Flüssigkeit durch Eisenchlorid nicht mehr blau, sondern nur braun gefärbt wird:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K^4Fe(CN)^6} + \underset{\text{Brom}}{Br} = \underset{\text{Ferricyankalium}}{K^3Fe(CN)^6} + \underset{\text{Bromkalium.}}{KBr}$$

Ein beträchtlicher Ueberschuss an Chlor oder Brom ist möglichst zu vermeiden.

Die so erzielte Lösung werde alsdann mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht, hierauf rasch bis zur Krystallisation eingedampft, und die anschiessenden rubinrothen Krystalle gesammelt. Das gebildete Chlor-, bezüglich Bromkalium bleibt in der Mutterlauge.

Behufs technischer Gewinnung des Ferricyankaliums leitet man über gepulvertes, theilweise entwässertes Ferrocyankalium so lange Chlor, bis eine Probe durch Eisenoxydsalzlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Das auf diese Weise gewonnene Gemisch aus Ferricyankalium und Chlorkalium wird entweder als solches direct in den Handel gebracht oder durch Umkrystallisation noch zuvor gereinigt.

Eigenschaften. Das Ferricyankalium krystallisirt in dunkelrubinrothen, wasserfreien, nicht giftigen, rhombischen Prismen vom specif. Gewichte 1,85. Es löst sich in $2^1/_2$ Thln. kalten und in $1^1/_2$ Thln. kochenden Wassers zu einer braungrün gefärbten Flüssigkeit. In Alkohol ist es unlöslich. Bei längerer Aufbewahrung, besonders im Lichte, erleidet die wässerige Lösung des Ferricyankaliums eine Zersetzung, indem Ferrocyankalium, Cyanwasserstoff und ein blauer, unlöslicher Körper gebildet wird. Reducirende Agentien führen das Ferricyankalium, namentlich in alkalischer Lösung, leicht in Ferrocyankalium über. Dieselbe Umwandlung bewirken fein vertheilte Metalle, wie Eisen, Zinn, Wismuth, Antimon, Quecksilber, Silber etc. In alkalischer Lösung wirkt das Ferricyankalium auf viele anorganische und organische Verbindungen als ein kräftiges Oxydationsmittel.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, ebenso Chlor und Brom zerstören das Ferricyankalium bei längerer Einwirkung, besonders in der Wärme, vollständig. Verdünnte Salpetersäure bildet beim Kochen Nitroprussidkalium; verdünnte Salz- oder Schwefelsäure erzeugen in der Kälte Ferricyanwasserstoff: $H^3Fe(CN)^6$, welcher in braunen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen, in Aether unlöslichen Nadeln krystallisirt, in der Wärme dagegen Cyanwasserstoff.

Die meisten Salze der Schwermetalle scheiden aus der Lösung des Ferricyankaliums unlösliche Ferricyanmetalle ab. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenoxydulsalze, welche die Abscheidung eines tiefblauen, dem Berlinerblau sehr ähnlichen (vielleicht sogar damit identischen) Niederschlages von Turnbull's Blau: $Fe^5(CN)^{12}$, verursachen:

$$\underset{\text{Ferricyankalium}}{2K^3Fe(CN)^6} + 3FeSO^4 = \underset{\text{Turnbull's Blau}}{Fe^3[Fe(CN)^6]^2} + 3K^2SO^4.$$

Da Eisenoxydsalze in einer Lösung von Ferricyankalium keine Fällung, sondern nur eine Braunfärbung verursachen, so dient dieses Salz als Reagens auf Eisenoxydulsalze.

Werden die unlöslichen Ferricyanide mit Kalilauge übergossen, so wird Ferricyankalium regenerirt, unter Abscheidung der betreffenden Metalle in Gestalt von Hydroxyden. Sind letztere jedoch einer weiteren Oxydation fähig, so findet eine Reduction des gebildeten Ferricyankaliums zu Ferrocyankalium statt.

Ammoniak wird durch Ferricyankalium, unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Ferrocyankalium und Ferrocyanammonium, zersetzt. Wasserstoffsuperoxyd wirkt in neutraler Lösung nicht auf Ferricyankalium ein, bei Gegenwart von Kalilauge tritt jedoch, unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Ferrocyankalium, Zersetzung ein:

$$\underset{\text{Ferricyankalium}}{2\,K^3Fe(CN)^6} + 2\,KOH + H^2O^2 = \underset{\text{Ferrocyankalium}}{2\,K^4Fe(CN)^6} + H^2O + O^2.$$

Aehnlich verhält sich Baryumsuperoxyd (siehe I. anorgan. Theil, S. 114).

Das Ferricyankalium dient zur Erzeugung von Turnbull's Blau, sowie als Oxydationsmittel in der Kattundruckerei. In der analytischen Chemie findet es als empfindliches Reagens auf Eisenoxydulsalze Verwendung.

Prüfung. Das Ferricyankalium bilde wohlausgebildete, rubinrothe Krystalle. Die frisch bereitete wässerige Lösung (1 : 100) werde durch Eisenoxydsalz nicht blau gefärbt: Ferrocyankalium —. Der durch Silbernitrat in der wässerigen Lösung entstandene gelbbraune Niederschlag löse sich nach dem Auswaschen vollständig oder doch nahezu vollständig in der zehnfachen Menge eines kochenden Gemisches gleicher Volume reiner concentrirter Schwefelsäure und Wasser: Chlor-, Bromkalium —. Etwa gebildetes Chlor- oder Bromsilber bleibt hierbei ungelöst, während das Ferricyansilber unter Zersetzung in Lösung geht.

Specif. Gewicht wässeriger Ferricyankaliumlösung bei 15° C. (Schiff):

Proc. $K^3Fe(CN)^6$:	2	4	6	8	10	15	20
Specif. Gewicht:	1,0103	1,0208	1,0315	1,0426	1,0538	1,0881	1,1139.

Die maassanalytische Bestimmung des Ferricyankaliums beruht auf dem Verhalten dieses Salzes gegen Jodkalium in salzsaurer Lösung:

$$K^3Fe(CN)^6 + KJ = K^4Fe(CN)^6 + J.$$

Zu diesem Zwecke löse man 0,5 bis 1 g des zu bestimmenden Salzes in einer reichlichen Menge Wasser, füge 1 bis 2 g Jodkalium und alsdann Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaction zu. Um eine Rückzersetzung des gebildeten Ferrocyankaliums durch das ausgeschiedene Jod zu vermeiden, setze man alsdann einen Ueberschuss einer eisenfreien Zinkvitriollösung zu, stumpfe hierauf die freie Säure mit einer gesättigten Lösung von reinem Natriumbicarbonat soweit ab, dass ein mässiger Ueberschuss davon vorhanden ist, und bestimme alsdann das ausgeschiedene Jod mittelst $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, wie im I. anorgan. Theil, S. 262 und 548 angegeben ist. Jedes Cubikcentimeter verbrauchter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0127 g Jod, bezüglich 0,0329 g Ferricyankalium.

Die Bestimmung des Ferricyankaliums kann auch in der Weise geschehen, dass man die wässerige Lösung desselben alkalisch macht, etwas Wasserstoff-

superoxydlösung zusetzt, nach eingetretener Blassgelbfärbung das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen entfernt und schliesslich das auf diese Weise gebildete Ferrocyankalium (siehe S. 711) mit Chamäleonlösung titrirt (siehe S. 705).

Ferricyannatrium: $Na^3Fe(CN)^6 + 2H^2O$, bildet rubinrothe, zerfliessliche Krystalle; Ferricyanammonium: $(NH^4)^3Fe(CN)^6 + 6H^2O$, luftbeständige, schwer zu reinigende, rothe Prismen. Beide Salze werden aus den entsprechenden Ferrocyaniden, ähnlich wie das Ferricyankalium, dargestellt.

Die Ferricyanide des Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums sind ebenfalls in Wasser löslich, jedoch bisher wenig bekannt. Die Ferricyanide der Schwermetalle bilden meist gelbe, braune oder rothbraune, in Wasser schwer- oder unlösliche Niederschläge.

Nitroprussidverbindungen.

Als Nitroprusside bezeichnet man die Salze einer zur Gruppe der Nitrosoverbindungen gehörenden, in freiem Zustande sehr unbeständigen Säure der Formel $H^2Fe(NO)(CN)^5$, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure, Untersalpetersäure oder salpetriger Säure auf Ferri- oder Ferrocyankalium entsteht.

Nitroprussidnatrium: $Na^2Fe(NO)(CN)^5 + 2H^2O$. Zur Darstellung dieses Salzes digerirt man 1 Thl. gelben Blutlaugensalzes mit 2 Thln. concentrirter (roher) Salpetersäure, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, bei gelinder Wärme, bis eine Probe der braunen Flüssigkeit Eisenoxydulsalz nicht mehr blau, sondern nur noch schieferfarben fällt. Diese Umsetzung vollzieht sich unter Entwickelung von Stickoxyd, Stickstoff, Cyan, Cyanwasserstoff und Kohlensäureanhydrid. Durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Ferrocyankalium wird zunächst Ferricyanwasserstoffsäure gebildet, die dann vielleicht durch das gleichzeitig erzeugte Stickoxyd in Nitroprussidwasserstoffsäure verwandelt wird:

$$H^3Fe(CN)^6 + NO = H^2Fe(NO)(CN)^5 + HCN.$$

Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Salpeter ab, verdünnt sie mit Wasser, neutralisirt sie mit Natriumcarbonat und dampft zur Krystallisation ein. Beim Erkalten der genügend concentrirten Lösung scheiden sich rothe Krystalle aus, die sich leicht von den mitausgeschiedenen Salpeterkrystallen trennen lassen. Aus der Mutterlauge kann durch Vermischen mit dem drei- bis vierfachen Volum Alkohol und Eindampfen der von dem ausgeschiedenen Salpeter abfiltrirten Flüssigkeit noch mehr von dem Nitroprussidnatrium gewonnen werden.

Aus den Mutterlaugen lässt sich das Nitroprussidnatrium auch gewinnen, indem man daraus durch Zusatz von Kupfersulfatlösung Nitroprussidkupfer ausscheidet, letzteres auswäscht und schliesslich durch Kochen mit einer zur vollständigen Umsetzung unzureichenden Menge Natriumcarbonat in Nitroprussidnatrium zurückverwandelt.

Eigenschaften. Das Nitroprussidnatrium bildet durchsichtige, in $2\frac{1}{2}$ Thln. kalten Wassers lösliche, dunkelrothe, rhombische Krystalle. Die wässerige Lösung erleidet bei der Aufbewahrung eine Zersetzung, unter Abscheidung eines blauen Niederschlages. Mit löslichen Schwefelmetallen, nicht aber mit freiem Schwefelwasserstoff, färbt sich die wässerige Lösung des Nitro-

prussidnatriums intensiv purpurroth. Diese Rothfärbung geht rasch in Violett und in Blau über und wird schliesslich missfarbig. Mit Natronlauge erwärmt, zersetzt es sich unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Ferrocyannatrium und Natriumnitrit. Mit vielen Salzen der Schwermetalle liefert es schwer- oder unlösliche Niederschläge, so z. B. mit Kupfersalzen das in Wasser ziemlich unlösliche, grünliche, am Lichte veränderliche Nitroprussidkupfer: $CuFe(NO)(CN)^5$.

Die freie Nitroprussidwasserstoffsäure: $H^2Fe(NO)(CN)^5 + 2H^2O$, wird durch Zerlegung des Nitroprussidbaryums: $BaFe(NO)(CN)^5 + 2H^2O$, mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung im Vacuum, in dunkelrothen, leicht zersetzlichen Krystallen erhalten.

Das Nitroprussidnatrium dient als sehr scharfes Reagens auf lösliche Schwefelmetalle, sowie auch auf Schwefelwasserstoff, nach vorherigem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit.

Cyansäuren und Cyanate.

Von der Formel der Cyansäure: CNOH, sind theoretisch zwei isomere Verbindungen möglich, nämlich:

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & \qquad\qquad & \text{II.} \\ C\equiv N & & C=O \\ | & & \| \\ OH & & NH \end{array}$$

Die Verbindung der Formel I. bezeichnet man als Cyansäure oder auch als ächte Cyansäure, die der Formel II. als Isocyansäure, Pseudocyansäure oder auch als Carbonylimid oder Carbimid. Welche dieser beiden Formeln der einzigen, bisher nur bekannten Cyansäure und den davon sich ableitenden Cyanaten zukommt, ist noch unentschieden. Beide Formeln scheinen hierfür gleichberechtigt zu sein, so dass hier vielleicht ein Fall von Tautomerie (vergl. S. 58) vorliegt. Nur in Verbindung mit einwerthigen Alkoholradicalen, als zusammengesetzte Aether, sind vorläufig beide Säuren mit Sicherheit bekannt.

Cyansäure: CNOH, kann nicht aus ihren Salzen durch verdünnte Mineralsäuren abgeschieden werden, da sie im Momente des Freiwerdens unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zerfällt. Zu ihrer Darstellung erhitzt man die polymere Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3$, in einer kleinen Retorte und condensirt die entweichenden Dämpfe in einer mit Eis gekühlten Vorlage.

Die Cyansäure ist eine farblose, stark sauer reagirende, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei der Aufbewahrung sich unter lebhafter Wärmeentwickelung in eine polymere Verbindung, das porcellanartige Cyamelid: $(CNOH)^n$, verwandelt. Letzteres geht bei der Destillation wieder in Cyansäure über. In wässeriger Lösung zersetzt sich die Cyansäure leicht zu saurem Ammoniumcarbonat:

$$CNOH + 2H^2O = (NH^4)HCO^3.$$

Die Cyansäure ist eine einbasische Säure, die mit Metallhydroxyden leicht Salze — Cyanate — liefert.

Cyansaures Kalium: CNOK, entsteht durch Oxydation einer mit Kalihydrat versetzten Cyankaliumlösung mit Chamäleonlösung, sowie beim Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder besser beim Eintragen von Bleioxyd oder Mennige in geschmolzenes Cyankalium (vergl. auch Harnstoff). Durch Auskochen der zerkleinerten Schmelze mit Alkohol resultirt das cyan-

saure Kalium beim Erkalten in Gestalt von farblosen, durchsichtigen, in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslichen Blättchen. Das cyansaure Kalium lässt sich auch darstellen, indem man ein inniges Gemisch von 200 g vollständig wasserfreien Ferrocyankaliums und 150 g getrockneten Kaliumdichromats in Portionen von 3 bis 5 g in eine geräumige eiserne Schale einträgt, die auf der Gasflamme so weit erhitzt ist, dass jede Portion des unter Umrühren eingetragenen Gemisches zu einer schwarzen Masse verglimmt. Die Temperatur darf nicht bis zum Schmelzen der Masse steigen. Die restirende poröse Masse ist schliesslich mit einem Gemisch aus 900 ccm Alkohol von 80 Proc. und 200 ccm Methylalkohol auszukochen. Mit Wasser gekocht, geht das cyansaure Kalium in Ammonium- und Kaliumcarbonat über.

Cyansaures Ammonium: $CNO(NH^4)$, entsteht als weisses, lockeres Pulver durch directe Vereinigung von Cyansäuredampf und Ammoniakdampf. In wässeriger Lösung verwandelt es sich durch Umlagerung in den damit isomeren Harnstoff: $CO(NH^2)^2$.

Die zusammengesetzten Aether der Cyansäure: $N\equiv C-O\overset{\prime}{R}$ ($\overset{\prime}{R}$ = einwerthiges Alkoholradical), oder die Cyanetholine, entstehen als farblose, ätherisch riechende, nicht destillirbare Flüssigkeiten bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Metallalkylate, z. B.:

$$CNCl + C^2H^5 . ONa = NaCl + CN . OC^2H^5.$$

Die zusammengesetzten Aether der Isocyansäure: $O=C=N\overset{\prime}{R}$, oder die Carbimidäther, entstehen als farblose, stechend riechende, destillirbare Flüssigkeiten bei der Destillation eines Gemisches von alkylschwefelsaurem und cyansaurem Salze, z. B.:

$$C^2H^5 . KSO^4 + CNOK = CO:N . C^2H^5 + K^2SO^4.$$

Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3 + 2H^2O$ oder $(C^3N^3)(OH)^3 + 2H^2O$ (Tricyansäure), entsteht unter gewissen Umständen durch Polymerisation der Cyansäure. Sie wird am einfachsten erhalten durch so langes Erhitzen von Harnstoff, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Aus der festen Masse extrahirt man zunächst mit kaltem Wasser das Biuret (s. dort), löst alsdann den Rückstand in Kalilauge und scheidet daraus durch Salzsäure die Cyanursäure aus.

Die Cyanursäure ist dreibasisch; sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Der Cyanursäure isomer ist die Fulminursäure (s. S. 699).

Eine der Knallsäure (s. S. 698) isomere Dicyansäure: $C^2N^2O^2H^2$, ist bis jetzt nicht bekannt.

Thiocyan- oder Schwefelcyanverbindungen.

Von der Formel der Schwefelcyanwasserstoffsäure: CNSH, sind ebenso wie von der Cyansäure: CNOH (vergl. S. 713), theoretisch zwei Isomere möglich:

I.		II.
C≡N | SH	und	C=S ‖ NH .

Die Verbindung der Formel I. bezeichnet man als Thiocyansäure oder als Rhodanwasserstoff — nach der einwerthigen Gruppe

N≡C—S, welche Rhodan genannt wird —, wogegen die Verbindung der Formel II. mit dem Namen Isothiocyansäure oder Sulfcarbimid belegt wird.

Von diesen beiden Schwefelcyanwasserstoffsäuren ist bis jetzt nur die Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure im freien Zustande bekannt, während die Isothiocyansäure vorläufig nur in Gestalt zusammengesetzter Aether, den sogenannten Senfölen, existirt.

Thiocyansäure: CN.SH (Rhodanwasserstoff, Rhodanwasserstoffsäure), lässt sich im verdünnten Zustande aus ihren Salzen durch Destillation derselben mit verdünnter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume abscheiden. Zu ihrer Darstellung zerlegt man das durch Wechselwirkung von Bleiacetat (2 Thln.) und Rhodanammonium (1 Thl.) gewonnene thiocyansaure Blei mittelst Schwefelwasserstoff und entfernt alsdann den Schwefelwasserstoff aus der filtrirten Lösung durch gelindes Erwärmen oder durch Kohlensäure.

Die Thiocyansäure bildet im wasserfreien Zustande eine farblose, der Essigsäure ähnlich riechende, leicht zersetzliche Flüssigkeit, die bei — 12,5° C. erstarrt. In Wasser und in Alkohol löst sie sich leicht zu sauer reagirenden Flüssigkeiten auf. Bei der Aufbewahrung, sowie besonders durch Einwirkung von Mineralsäuren, erleidet die Thiocyansäure leicht eine Zersetzung in Cyanwasserstoff und die in goldglänzenden Nadeln krystallisirende Perthiocyansäure: $C^2N^2S^3H^2$, sowie unter Umständen auch in Kohlenoxysulfid und Ammoniak.

Die Thiocyansäure und ihre löslichen Salze färben anorganische Eisenoxydsalzlösungen tief blutroth.

Rhodankalium: CN.SK.

Syn.: *Kalium rhodanatum, Kalium thiocyanatum, Kalium sulfo-cyanatum*, Kaliumthiocyanat, Schwefelcyankalium, Kaliumrhodanid.

Das Rhodankalium wird gebildet beim Zusammenschmelzen von Cyankalium oder von Ferrocyankalium mit Schwefel oder mit einem Schwefelmetalle oder auch mit Natriumthiosulfat. Es wird ferner erzeugt beim Kochen einer concentrirten wässerigen Cyankaliumlösung mit Schwefel, sowie einer Ferrocyankaliumlösung mit Schwefelkalium.

Darstellung. Ein Gemisch aus 2 Thln. Cyankalium und 1 Thl. Schwefel werde bei mässiger Wärme in einem bedeckten Tiegel so lange erhitzt, bis die Masse ruhig schmilzt. Hierauf giesse man die Schmelze auf eine kalte Steinplatte aus und krystallisire sie nach dem Erkalten und Zerkleinern aus kochendem Alkohol um. In noch einfacherer Weise wird das Rhodankalium nach dem folgenden, von Liebig angegebenen Verfahren gewonnen.

Ein Gemisch aus 46 Thln. wasserfreien, gelben Blutlaugensalzes (bei 100° getrocknet), 17 Thln. reinen Kaliumcarbonats und 32 Thln. Schwefel werde in einem bedeckten Tiegel bei gelinder Wärme bis zum ruhigen Flusse, bezüglich bis eine herausgenommene Probe nach dem Lösen in Wasser und Filtriren sich mit Eisenchlorid rein roth und nicht mehr grün färbt, erhitzt. Hierauf giesse man die Schmelze auf eine kalte Steinplatte aus, extrahire aus der zerkleinerten Masse das gebildete Rhodankalium durch Auskochen mit Alkohol, filtrire heiss, sammle die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle, trockne sie rasch

zwischen Fliesspapier und bewahre sie schliesslich in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Zur vollständigen Trennung des Rhodankaliums von dem als Rückstand verbleibenden Schwefeleisen und Kaliumsulfat wiederhole man das Auskochen mit den Mutterlaugen oder mit neuen Mengen Alkohols.

Eigenschaften. Das Rhodankalium krystallisirt in wasserhellen, langen, gestreiften, an feuchter Luft zerfliessenden Prismen oder Nadeln vom specif. Gewichte 1,88 bis 1,90. Es schmilzt bei 160°C. In Wasser löst es sich unter starker Temperaturerniedrigung in weniger als der gleichen Gewichtsmenge auf zu einer kühlend schmeckenden, giftig wirkenden Flüssigkeit. Auch in Alkohol, besonders in der Wärme, ist das Salz leicht löslich. Bei längerer Aufbewahrung erleidet die wässerige, weniger die alkoholische Lösung des Rhodankaliums eine theilweise Zersetzung.

Starke Salzsäure scheidet aus der kalt gesättigten Lösung des Rhodankaliums gelbe Perthiocyansäure: $C^2N^2S^3H^2$, ab. Dieselbe Verbindung entsteht, unter Entwickelung von Kohlenoxysulfid (vergl. I. anorgan. Theil, S. 450), beim Erwärmen von Rhodankalium mit mässig verdünnter Schwefelsäure. Wirkt starke Salpetersäure oder Chlor oder Brom auf siedende Rhodankaliumlösung, so scheidet sich Pseudoschwefelcyan oder Perthiocyan: $C^3N^3S^3H$, als gelbes, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver ab.

Bei Luftabschluss (im Reagensglase) geschmolzen, färbt sich das Rhodankalium rothbraun, bisweilen auch grün, nimmt jedoch beim Erkalten wieder weisse Farbe an. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Rhodankalium unter Zurücklassung von Schwefelkalium und Kaliumsulfat. In alkalischer Lösung wird das Rhodankalium durch Kaliumpermanganat zu KCNO und K^2SO^4 oxydirt. Salpetersäure und noch mehr salpetrige Säure färben eine kalte, concentrirte Rhodankaliumlösung intensiv roth. Diese Färbung ist jedoch wenig beständig; sie verschwindet beim Erwärmen, sowie auf Zusatz von Wasser. Wasserstoffsuperoxyd, Chlor und andere Oxydationsmittel verhalten sich ähnlich wie Salpetersäure. Kupfersulfatlösung ruft eine smaragdgrüne Färbung hervor.

Ein besonders charakteristisches Verhalten des Rhodankaliums ist, dass es durch anorganische Eisenoxydsalzlösungen unter Bildung von Eisenrhodanid, bezüglich einer Doppelverbindung desselben: $Fe^2(CNS)^6 + 18KCNS + 8H^2O$, intensiv blutroth gefärbt wird:

$$\underset{\text{Rhodankalium}}{6\,CN.SK} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} = \underset{\text{Eisenrhodanid}}{Fe^2(CN.S)^6} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{6\,KCl}$$

Diese Färbung ist von solcher Intensität, dass das Rhodankalium, im entsprechenden Ueberschusse angewendet, als ein äusserst empfindliches Reagens auf anorganische Eisenoxydsalze dienen kann. Eisenoxydulsalze sind ohne Einwirkung darauf. Die Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle schwächen, ja verhindern unter Umständen die

Eisenrhodanidreaction. Auch Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Phosphorsäure und Oxalsäure heben die Rothfärbung auf. Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure entfärben ebenfalls die Lösung des Eisenrhodanids, jedoch wird die Rothfärbung durch Zusatz von Salzsäure in genügender Menge wieder hergestellt.

Auch zum Nachweis geringer Mengen von Schwefel und von Sulfiden kann das Rhodankalium, vermöge seiner leichten Bildung, dienen. Zu diesem Zwecke schmelze man das Untersuchungsobject mit etwas Cyankalium, lauge die erkaltete Schmelze mit Wasser aus, säure mit verdünnter Salzsäure an und prüfe die Flüssigkeit alsdann mit Eisenchloridlösung. Tritt hierdurch eine rothe Färbung auf, so war Rhodankalium gebildet, mithin Schwefel vorhanden.

Fügt man Rhodankaliumlösung zu einer verdünnten Lösung von Basisch-Eisenoxydacetat, so tritt keine blutrothe Färbung ein. Letzteres ist erst der Fall, sobald man der Mischung eine Spur einer Mineralsäure, wie Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, zufügt. Die hierdurch bewirkte Rothfärbung wird noch sichtbarer, wenn man die Mischung mit etwas Aether, der das gebildete Eisenrhodanid mit rother Farbe aufnimmt, schüttelt. Dieses Verhalten des Rhodankaliums kann bei Abwesenheit von anorganischen Eisenoxydsalzen zum Nachweise kleiner Mengen obiger Mineralsäuren dienen (vergl. S. 364).

Rhodannatrium: $CN.SNa$, findet sich in geringer Menge im Speichel, sowie im Blute, im Magensafte, im Harne und in anderen thierischen Flüssigkeiten. Die Darstellungsweise desselben entspricht der des Kaliumsalzes. Es bildet zerfliessliche, rhombische Tafeln.

Rhodanammonium: $CN.S(NH^4)$, findet sich im Waschwasser der Leuchtgasfabriken. Es wird gebildet beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium oder beim Kochen von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Zur Darstellung dieses Salzes trage man in ein Gemisch aus 100 Thln. möglichst starken Salmiakgeistes und 100 Thln. Alkohol von 95 bis 96 Proc. 25 bis 30 Thle. Schwefelkohlenstoff ein, lasse die Mischung 24 Stunden oder länger stehen, destillire alsdann etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit ab und dampfe den Rückstand zur Krystallisation ein:

$$CS^2 + 4NH^3 = CN.S(NH^4) + (NH^4)^2S.$$

Das Rhodanammonium krystallisirt in wasserhellen, zerfliesslichen Prismen, welche denen des Kaliumsalzes sehr ähnlich sind. Wird das Rhodanammonium in ganz trockenem Zustande erhitzt, so schmilzt es bei 159°C. ohne Zersetzung. Bei 170° geht es durch Umlagerung im Wesentlichen in Schwefelharnstoff: $CS\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$, über. Steigt die Temperatur auf 180 bis 190°, so zersetzt sich der zunächst gebildete Schwefelharnstoff, indem unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff rhodanwasserstoffsaures Guanidin: $\frac{NH^2}{NH^2}{>}C=NH, CN.SH$, gebildet wird. Wird das Rhodanammonium bei vollkommenem Abschluss der Luft über 200° erhitzt, so entsteht unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium ein Gemisch aus Melamin: $C^3N^3(NH^2)^3$, Melam: $C^6H^9N^{11}$, Mellon: $N^3(C^3N^3)^3$, und anderen Verbindungen.

Das **Melamin** oder **Cyanuramid**: $C^3N^3(NH^2)^3$, bildet farblose Octaëder. Wird es mit Kalilauge oder mit verdünnten Säuren gekocht, so geht es allmälig in **Ammelin**: $C^3N^3\begin{cases}(NH^2)^2\\OH\end{cases}$, **Ammelid**: $C^3N^3\begin{cases}NH^2\\(OH)^2\end{cases}$, und schliesslich in **Cyanursäure**: $C^3N^3(OH)^3$, über:

$$C^3N^3\begin{cases}NH^2\\NH^2\\NH^2\end{cases} \quad C^3N^3\begin{cases}NH^2\\NH^2\\OH\end{cases} \quad C^3N^3\begin{cases}NH^2\\OH\\OH\end{cases} \quad C^3N^3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

Melamin Ammelin Ammelid Cyanursäure.

Das **Ammelin** und das **Ammelid** bilden weisse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche, in Aetzalkalien lösliche Pulver.

Das **Melam**: $C^6H^9N^{11}$ oder $C^3N^3(NH^2)^2{-}NH{-}C^3N^3(NH^2)^2$, ist ein weisses, in Wasser kaum lösliches, das **Mellon**: C^9N^{12} oder $N^3(C^3N^3)^3$, ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver.

Die Rhodanide der alkalischen Erdmetalle, des Magnesiums und der Metalle der Zink-, Nickel- und Eisengruppe sind in Wasser und meist auch in Alkohol leicht löslich. Dieselben werden dargestellt durch Neutralisation von Rhodanwasserstoffsäure mit den betreffenden Hydroxyden, oder durch Kochen von Rhodanammonium mit jenen Hydroxyden [z. B. Calcium-, Baryumrhodanid: $Ca(CNS)^2 + 3H^2O$, $Ba(CNS)^2 + 3H^2O$].

Das **Eisenoxydrhodanid**: $Fe^2(CN.S)^6$, bildet eine zerfliessliche, fast schwarze Masse, die sich in Wasser, Alkohol und Aether mit blutrother Farbe löst.

Die Rhodanide des Bleies, Kupfers, Quecksilbers und Silbers sind in Wasser schwer- oder unlöslich.

Rhodanaluminium: $Al^2(CNS)^6$, und **Rhodanchrom**: $Cr^2(CNS)^6$, dienen in der Zeugdruckerei als Beize. Ihre Lösungen werden durch Umsetzung von Rhodanbaryum mit Aluminiumsulfat, bezüglich Chromalaun dargestellt.

Quecksilberoxydrhodanid: $Hg(CN.S)^2$ (Rhodanquecksilber, Mercurirhodanid), wird als ein weisser Niederschlag erhalten beim Vermischen der wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen von Rhodankalium (10 Thln.) und Quecksilberoxydnitrat (88 Thln. *Liqu. hydr. nitr. oxydati* von 18,75 Proc. $Hg(NO^3)^2$, s. I. anorgan. Theil, S. 981).

Das Rhodanquecksilber verbrennt beim Erhitzen oder Anzünden unter sehr beträchtlichem Aufschwellen, indem unter Entwickelung giftiger Quecksilberdämpfe eine ausserordentlich voluminöse, aus rohem **Mellon** bestehende Masse zurückbleibt — **Pharaoschlange** —.

Aether der Thiocyansäure.

Die Aether der Thiocyansäure: $CN.S\overset{\prime}{R}$ ($\overset{\prime}{R}$ = einwerthiges Alkoholradical), werden gebildet bei der Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen in concentrirter wässeriger Lösung, z. B.:

$$CN.SK + C^2H^5.KSO^4 = CN.SC^2H^5 + K^2SO^4$$

Rhodankalium — Aethylschwefelsaures Kalium — Thiocyansäure-Aethyläther — Kaliumsulfat

oder bei der Einwirkung von Rhodankalium auf die Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale, z. B.:

$$\underset{\text{Rhodankalium}}{CN.SK} + \underset{\text{Jodmethyl}}{CH^3J} = \underset{\text{Thiocyansäure-Methyläther}}{CN.SCH^3} + \underset{\text{Jodkalium.}}{KJ}$$

Die Aether der Thiocyansäure bilden farblose, lauchartig riechende, meist unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten.

Ueber die Unterschiede von den isomeren Senfölen siehe dort.

Der Thiocyansäure-Methyläther: $CN.SCH^3$ (Rhodanmethyl), siedet bei 133° C.; auf 180° erhitzt, geht er in das damit isomere Methylsenföl: $CS.NCH^3$, über; der Thiocyansäure-Aethyläther: $CN.SC^2H^5$ (Rhodanäthyl), siedet bei 142° C.; der Thiocyansäure-Isoamyläther: $CN.SC^5H^{11}$ (Rhodanisoamyl), bei 197° C.

Der Thiocyansäure-Allyläther: $CN.SC^3H^5$ (Rhodanallyl), findet sich in kleinen Mengen in dem bei 0° aus Senfsamen dargestellten Allylsenföl. Er entsteht durch Einwirkung von Allyljodid auf Rhodankalium in der Kälte. Beim Erwärmen bildet sich durch moleculare Umlagerung das dem Rhodanallyl isomere Allylsenföl (s. dort). Er siedet gegen 161° C., jedoch sinkt der Siedepunkt sehr rasch auf 148° C., indem eine Umwandlung des Rhodanallyls: $CN.SC^3H^5$, in das isomere Allylsenföl: $CS:NC^3H^5$, stattfindet.

II. Verbindungen der Isothiocyansäure.

Wie bereits S. 715 erwähnt, ist die der Thiocyansäure: $CN.SH$, isomere Isothiocyansäure: $CS:NH$, bis jetzt nur in Gestalt ihrer zusammengesetzten Aether bekannt.

Diisothiocyansaures Kalium: $C^2S^2N^2K^2$, entsteht in Gestalt körniger Krystalle beim Kochen von Perthiocyansäure (s. S. 716) mit alkoholischer Kalilösung. Seine wässerige Lösung röthet Eisenoxydsalze nicht. Beim Schmelzen geht es in Rhodankalium über.

Aether der Isothiocyansäure.
(Senföle.)

Die den Thiocyansäureäthern isomeren Aether der Isothiocyansäure ($\overset{\prime}{R}$ = einwerthiges Alkoholradical):

$$\underset{\text{Thiocyansäureäther}}{\begin{array}{c}C{\equiv}N\\ |\\ S\overset{\prime}{R}\end{array}} \qquad \underset{\text{Isothiocyansäureäther}}{\begin{array}{c}C{=}S\\ \|\\ N\overset{\prime}{R}\end{array}}$$

werden nach einem ihrer wichtigsten Repräsentanten, dem Allylsenföl, gewöhnlich als „Senföle" bezeichnet. Sie entstehen besonders nach folgenden Reactionen:

1. Wird eine alkoholische Lösung eines primären Monamins mit Schwefelkohlenstoff gemischt, so erhält man nach dem Abdampfen der Mischung das Aminsalz einer Alkylthiocarbaminsäure, z. B.:

$$\underset{\text{Methylamin}}{2(NH^2.CH^3)} + CS^2 = \underset{\text{Methylthiocarbamins. Methylamin.}}{CS\begin{matrix}<NH.CH^3\\<SH(NH^2.CH^3)\end{matrix}}$$

Kocht man die wässerige Lösung dieser Aminsalze mit anorganischen Silber- oder Quecksilbersalzen, so scheidet sich, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung des Aminsalzes der entsprechenden anorganischen Säure, Schwefelmetall ab und Senföle destilliren mit den Wasserdämpfen über, z. B.:

a) $$\mathrm{CS}{<}\begin{matrix}\mathrm{NH.CH^3}\\ \mathrm{SH(NH^2.CH^3)}\end{matrix} + \mathrm{AgNO^3} = \mathrm{CS}{<}\begin{matrix}\mathrm{NH.CH^3}\\ \mathrm{SAg}\end{matrix} + \mathrm{NH^2.CH^3,\ HNO^3}$$

Methylthiocarbamins. Methylamin — Methylthiocarbamins. Silber — Salpeters. Methylamin.

b) $$2\,\mathrm{CS}{<}\begin{matrix}\mathrm{NH.CH^3}\\ \mathrm{SAg}\end{matrix} = 2\begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ |\\ \mathrm{NCS}\end{matrix} + \mathrm{Ag^2S} + \mathrm{H^2S}$$

Methylthiocarbaminsaures Silber — Methylsenföl — Schwefelsilber — Schwefelwasserstoff.

Diese Reaction dient auch zur Kennzeichnung der primären Monamine (s. S. 664). Die secundären Monamine liefern mit Schwefelkohlenstoff zwar Aminsalze dialkylirter Thiocarbaminsäuren, jedoch werden letztere nicht durch $AgNO^3$, $HgCl^2$ oder Jod (s. unten) in Senföle verwandelt.

Auch durch Zusatz von Jodtinctur zu der alkoholischen Lösung der Aminsalze der Alkylthiocarbaminsäuren lassen sich letztere in Senföle überführen, z. B.:

$$\mathrm{CS}{<}\begin{matrix}\mathrm{NH.CH^3}\\ \mathrm{SH(NH^2.CH^3)}\end{matrix} + 2\,\mathrm{J} = \mathrm{NH^2.CH^3,\ HJ} + \mathrm{HJ} + \mathrm{S} + \begin{matrix}\mathrm{CH^3}\\ |\\ \mathrm{NCS}\end{matrix}$$

Methylthiocarbamins. Methylamin — Jodwasserstoffs. Methylamin — Methylsenföl.

2. Durch Destillation der dialkylirten Sulfoharnstoffe mit Phosphorsäureanhydrid, z. B.:

$$\mathrm{CS}{<}\begin{matrix}\mathrm{NH\,.\,C^3H^5}\\ \mathrm{NH\,.\,C^3H^5}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ |\\ \mathrm{NCS}\end{matrix} + \mathrm{C^3H^5\,.\,NH^2}$$

Diallylsulfoharnstoff — Allylsenföl — Allylamin.

Die Senföle sind farblose, in Wasser nahezu unlösliche, destillirbare Flüssigkeiten von stechendem, zu Thränen reizendem Geruche, welche auf der Haut Blasen ziehen. Ihr Siedepunkt liegt niedriger als derjenige der damit isomeren Thiocyansäureäther.

Mit Ammoniak oder mit Aminbasen vereinigen sich die Senföle mit Leichtigkeit zu substituirten Schwefelharnstoffen, z. B.:

$$\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ |\\ \mathrm{NCS}\end{matrix} + \mathrm{NH^3} = \mathrm{CS}{<}\begin{matrix}\mathrm{NH\,.\,C^3H^5}\\ \mathrm{NH^2}\end{matrix}$$

Allylsenföl — Allylschwefelharnstoff.

Die isomeren Thiocyansäureäther erleiden unter diesen Bedingungen kaum eine Veränderung.

Alkoholische Kalilösung führt die Senföle theilweise in Alkyloxythiocarbaminsäureäther über, z. B.:

$$\begin{matrix}\mathrm{C^3H^5}\\ |\\ \mathrm{NCS}\end{matrix} + \mathrm{C^2H^5\,.\,OH} = \mathrm{CS}{<}\begin{matrix}\mathrm{NH\,.\,C^3H^5}\\ \mathrm{O\,.\,C^2H^5}\end{matrix}$$

Allylsenföl — Aethylalkohol — Allyloxythiocarbamins. Aethyläther.

Glatter vollzieht sich diese Umwandlung beim Erhitzen der Senföle mit absolutem Alkohol auf 100° C.

Die mit den Senfölen isomeren Thiocyansäureäther werden durch alkoholische Kalilösung in Rhodankalium und einen Alkohol übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Rhodanallyl}}{\begin{matrix} C^3H^5 \\ | \\ SCN \end{matrix}} + KOH = \underset{\text{Rhodankalium}}{CN.SK} + \underset{\text{Allylalkohol.}}{C^3H^5.OH}$$

Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) verwandelt die Senföle in eine Aminbase und geschwefelten Formaldehyd, die Thiocyansäureäther dagegen in ein Mercaptan und in Cyanwasserstoff, z. B.:

$$\underset{\text{Allylsenföl}}{\begin{matrix} C^3H^5 \\ | \\ NCS \end{matrix}} + 4H = \underset{\text{Allylamin}}{C^3H^5.NH^2} + \underset{\text{Thioformaldehyd}}{\begin{matrix} H \\ | \\ CSH \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Rhodanallyl}}{\begin{matrix} C^3H^5 \\ | \\ SCN \end{matrix}} + 2H = \underset{\text{Allylmercaptan}}{C^3H^5.SH} + \underset{\text{Cyanwasserstoff.}}{HCN}$$

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° C. oder mit Wasser auf 200° C. zerfallen die Senföle leicht in Aminbasen, Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff, wogegen die isomeren Thiocyansäureäther unter den gleichen Bedingungen nur schwierig in Mercaptane, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak gespalten werden, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylsenföl}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ NCS \end{matrix}} + 2H^2O = \underset{\text{Aethylamin}}{C^2H^5.NH^2} + CO^2 + H^2S$$

$$\underset{\text{Rhodanäthyl}}{\begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ SCN \end{matrix}} + 2H^2O = \underset{\text{Aethylmercaptan}}{C^2H^5.SH} + CO^2 + NH^3.$$

Methylsenföl: $CSN.CH^3$, bildet eine krystallinische, bei 34° C. schmelzende Masse; Aethylsenföl: $CSN.C^2H^5$, siedet bei 133° C.; Normal-Butylsenföl: $CSN.C^4H^9$, bei 167° C.; Isobutylsenföl: $CSN.C^4H^9$, bei 162° C.

Ein Butylsenföl mit secundärer Butylgruppe: $CSN.CH<^{C^2H^5}_{CH^3}$, findet sich im ätherischen Oele des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) und in dem aus letzterem bereiteten *Spiritus cochleariae* (bereitet durch Destillation von 8 Thln. zerschnittenen, frischen, blühenden Löffelkrauts mit 3 Thln. Alkohol und 4 Thln. Wasser, und Auffangen von 4 Thln. Destillat). Dasselbe siedet bei 159 bis 160° C. und besitzt bei 12° C. ein specif. Gewicht von 0,944.

Isoamylsenföl: $CSN.C^5H^{11}$, siedet bei 183° C.

Allylsenföl: $\begin{matrix} C^3H^5 \\ | \\ NCS \end{matrix}$.

Moleculargewicht: 99.

(In 100 Theilen, C: 48,49; H: 5,05; N: 14,14; S: 32,32.)

Syn.: *Oleum sinapis aethereum* Senföl, ätherisches Senföl, Isothiocyanallyl, Isosulfocyanallyl.

Geschichtliches. Das ätherische Senföl war bereits im 18. Jahrhundert bekannt. Der Vorgang, auf welchem die Darstellung desselben

aus dem schwarzen Senfsamen beruht, wurde jedoch erst im Jahre 1863 durch die Untersuchungen von Will und Körner vollkommen klargelegt. Die künstliche Darstellung des Allylsenföls aus Jodallyl und Rhodankalium lehrte Zinin, sowie Berthelot und De Luca 1855.

Vorkommen. Das Allylsenföl bildet den fast ausschliesslichen Bestandtheil des aus dem schwarzen Senfsamen (*Sinapis nigra*) oder aus den Sareptasenfsamen (*Sinapis juncea*) bereiteten ätherischen Oeles. In mehr oder minder reinem Zustande, gemischt namentlich mit wechselnden Mengen von Diallylsulfid: $(C^3H^5)^2S$ (vergl. S. 650), findet es sich in den ätherischen Oelen der Meerrettigwurzel (*Cochlearia armoracia*), sowie anscheinend auch den Wurzeln von manchen Acaciaarten, des Krautes und der Samen von *Alliaria officinalis*, *Capsella bursa pastoris*, *Iberis amara*, *Thlaspi arvense*, *Raphanus raphanistrum*, *Sisymbrium officinale* und anderer Cruciferen. Die Wurzeln von *Reseda lutea* und *luteola* enthalten zwar ein Senföl (Phenyl-Aethylsenföl), jedoch kein Allylsenföl.

Das Allylsenföl ist in dem Senfsamen und in den im Vorstehenden genannten Pflanzen nicht fertig gebildet vorhanden, sondern entsteht erst durch die Einwirkung des fermentartigen, im Senfsamen etc. befindlichen Myrosins auf das in dem Samen des schwarzen und Sareptasenfes (nicht im weissen Senfe) und vermuthlich auch in obigen Pflanzen enthaltene myronsaure Kalium (Sinigrin) bei Gegenwart von Wasser:

$$\underset{\text{Myronsaures Kalium}}{C^{10}H^{18}KNS^2O^{10}} = \underset{\text{Allylsenföl}}{CSN.C^3H^5} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Saur. Kaliumsulfat.}}{KHSO^4}$$

Wirkt Myrosin auf myronsaures Kalium bei 0^0 ein, so wird neben Allylsenföl auch eine sehr kleine Menge des isomeren Rhodanallyls: $CN.SC^3H^5$ (vergl. S. 719), gebildet.

Darstellung. a) aus Senfsamen. 1 Thl. gepulverten, durch kaltes Auspressen zuvor von fettem Oele befreiten, schwarzen oder Sareptasenfsamens werde in einer verzinnten Destillirblase mit 6 Thln. kalten Wassers zu einer gleichmässigen Masse angerührt und alsdann nach 5stündigem Stehen so lange der Destillation unterworfen, als noch Oel übergeht. Nachdem sich das wässerige Destillat geklärt hat, sammle man das abgeschiedene Oel, entwässere es mit etwas geschmolzenem Chlorcalcium, rectificire es durch directe Destillation (vergl. S. 146) und fange dabei die zwischen 147 und 149° C. übergehenden Antheile als reines Senföl gesondert auf. 1000 Thle. Senf liefern 5 bis 8 Thle. reines Allylsenföl.

Das mit Senföl gesättigte, von dem abgeschiedenen Oel getrennte wässerige Destillat kann entweder als Wasser für die nächste Darstellung verwendet werden, oder man scheidet durch Zusatz von Kochsalz das darin gelöste Oel aus und vereinigt letzteres mit den freiwillig ausgeschiedenen Antheilen.

Die Bedingungen, unter denen eine vollständige Spaltung des in dem Senfsamen enthaltenen myronsauren Kaliums eintritt, sind ähnlich denjenigen, welche die Bildung von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff aus bitteren Mandeln (siehe S. 682) ermöglichen.

Kupferne, im Inneren nicht verzinnte Destillirblasen sind zur Destillation von Senföl nicht anwendbar, da das Senföl durch die Berührung mit metallischem Kupfer eine theilweise Zersetzung erleidet:

$$\underset{\text{Allylsenföl}}{CSN . C^3H^5} + \underset{\text{Kupfer}}{Cu} = \underset{\text{Schwefelkupfer}}{CuS} + \underset{\text{Cyanallyl.}}{C^3H^5 . CN}$$

Auch bei der Darstellung in verzinnten Destillirblasen erleidet bisweilen ein kleiner Theil des Allylsenföls eine Zersetzung, indem Schwefel abgeschieden und Cyanallyl, sowie etwas Schwefelkohlenstoff*) gebildet wird. Letztere beiden Körper sind daher nicht nur in dem Rohsenföl vorhanden, sondern scheinen sich sogar auch in dem käuflichen, rectificirten Senföl meist in geringer Menge zu finden, wenigstens enthält letzteres stets etwas Schwefelkohlenstoff (0,3 bis 0,5 Proc.).

b) Künstliches, aus Jodallyl. Um Senföl auf synthetischem Wege darzustellen, erhitze man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 10 Thle. fein gepulverten, reinen Rhodankaliums mit 10 Thln. Alkohol und 17 Thln. reinen Jodallyls (siehe S. 649) so lange im Wasserbade, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden Jodkaliums mehr stattfindet:

$$\underset{\substack{\text{Jodallyl}\\(168)}}{C^3H^5J} + \underset{\substack{\text{Rhodankalium}\\(97)}}{CN . SK} = \underset{\substack{\text{Allylsenföl}\\(99)}}{CSN . C^3H^5} + \underset{\text{Jodkalium.}}{KJ}$$

Ist die Einwirkung beendet, so verdünne man den Kolbeninhalt mit Wasser, sammle das abgeschiedene Senföl, entwässere es mit geschmolzenem Chlorcalcium, unterwerfe es schliesslich der Rectification und fange dabei nur die zwischen 147 und 149° C. constant siedenden Antheile auf.

Findet die Einwirkung von Jodallyl auf Rhodankalium nur in der Kälte statt, so entsteht das dem Allylsenföl isomere Rhodanallyl: $CN . SC^3H^5$ (siehe S. 719), welches schon beim Erwärmen, abweichend von den übrigen Rhodanäthern allmälig in Allylsenföl übergeht.

Zur künstlichen Darstellung des Allylsenföls dienen auch die Salze der Allylschwefelsäure, welche bei der trockenen Destillation mit einer äquivalenten Menge Rhodankaliums ebenfalls Senföl liefern, z. B.:

$$\underset{\text{Allylschwefels. Kalium}}{C^3H^5 . KSO^4} + \underset{\text{Rhodankalium}}{CN . SK} = \underset{\text{Allylsenföl}}{C^3H^5 . NCS} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K^2SO^4}$$

Die Allylschwefelsäure wird gebildet beim vorsichtigen, von sorgfältiger Abkühlung begleiteten Mischen gleicher Volume Allylalkohol und concentrirter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Das Allylsenföl ist ein optisch inactives, farbloses, wasserhelles, bei der Aufbewahrung sich gelb färbendes Oel von sehr scharfem, zu Thränen reizendem Geruche und brennendem Geschmacke. Auf der Haut zieht es Blasen. Es siedet bei 148° C. Das künstliche Senföl besitzt bei 15° C. ein specif. Gewicht von 1,020, das natürliche von 1,018 bis 1,025. Bei starker Abkühlung erstarrt dasselbe nicht.

In Wasser löst sich das Allylsenföl nur sehr wenig (etwa 1 : 1000), dagegen ist es in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Am Licht und unter Luftzutritt erleidet das Senföl allmälig eine Zersetzung, indem es sich rothbraun färbt und gelbe Flocken abscheidet.

*) Worauf die Bildung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoffs aus Allylsenföl unter obigen Bedingungen beruht, ist vorläufig noch nicht ermittelt. Vermuthlich ist sie die Folge einer tiefer greifenden Zersetzung des Allylsenföls.

Derartiges altes Senföl färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid, namentlich in ätherischer Lösung, roth: Rhodanreaction —.

Schüttelt man das Allylsenföl unter Abkühlung mit dem dreifachen Volume concentrirter reiner Schwefelsäure, so löst es sich, unter Entwickelung von Kohlenoxysulfid, ohne Färbung als schwefelsaures Allylamin: $C^3H^5 . NH^2, H^2SO^4$, auf:

$$CSN . C^3H^5 + H^2O = C^3H^5 . NH^2 + COS.$$

Salpetersäure wirkt heftig auf Allylsenföl ein, unter Bildung von Oxalsäure, Ameisensäure und harzartigen Producten (Nitrosinapylharz, Nitrosinapylsäure).

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100°C. oder mit Wasser auf 200°C. wird das Allylsenföl unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff in Allylamin: $C^3H^5 . NH^2$, verwandelt (vergl. S. 667). Mit Brom verbindet sich das Senföl (in abgekühlter Chloroformlösung) zu öligem, mit Wasserdämpfen flüchtigem Dibromsenföl: $C^3H^5Br^2 . NCS$.

Alkoholische Kalilauge wirkt heftig auf Allylsenföl ein; neben Kaliumcarbonat und anderen Producten wird hierbei Allyloxythiocarbaminsäure-Aethyläther: $CS<^{NH . C^3H^5}_{O . C^2H^5}$ (siehe S. 720), als eine lauchartig riechende, bei 210 bis 215°C. siedende, ölige Flüssigkeit gebildet. Letztere Verbindung entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Allylsenföl mit Alkohol auf 100°C.

Erwärmt man das Allylsenföl einige Zeit gelinde mit starker Ammoniakflüssigkeit, unter Zusatz von etwas Alkohol, so verschwindet der Senfölgeruch, und es wird, neben Spuren von Rhodanammonium, Allylschwefelharnstoff: $CS<^{NH . C^3H^5}_{NH^2}$ (Thiosinamin), gebildet. Letzterer scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in farblosen, schwach lauchartig riechenden, bitter schmeckenden, bei 74°C. schmelzenden, rhombischen Prismen ab, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Digestion mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd geht das Thiosinamin in Allylcyanamid: $CN . NH . C^3H^5$ (Sinamin), über. Alkalisch reagirender Syrup. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure geht das Thiosinamin in Propylenpseudothioharnstoff:

$$\begin{array}{l} CH^3 . CH \text{———} S \diagdown \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad\; > C . NH \\ \quad CH^2\text{—}NH \diagup \end{array}$$

über. Oelige, in Wasser leicht lösliche, starke Base.

Mit Wasser und Bleihydroxyd erwärmt, geht das Allylsenföl in Diallylharnstoff: $CO(NH . C^3H^5)^2$ (Sinapolin), über, welcher in grossen, bei 100°C. schmelzenden Blättern krystallisirt. Die alkoholische Lösung des Allylsenföls wird durch Quecksilberoxydulnitrat und durch Quecksilberchlorid weiss, sowie durch Silberlösung schwarzbraun gefällt. Eisenchlorid verursacht weder Fällung noch Färbung.

Schwermetalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, zersetzen das Allylsenföl, indem sie ihm den Schwefel entziehen und so Cyanallyl bilden. Der Schwefel des Allylsenföls tritt überhaupt ziemlich leicht aus dem Senföl aus, so z. B. schon, wenn es längere Zeit mit Wasser aufbewahrt oder öfter damit destillirt wird.

Prüfung. Das Allylsenföl sei farblos oder doch nur blassgelb gefärbt, und sei in Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff klar löslich. Es verflüchtige sich vollständig, wenn es auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt wird. Es siede constant zwischen 147 bis 149° C. (vergl. S. 146); Beimengungen von Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Cyanallyl würden zum Theil bereits bei der Destillation im Wasserbade übergehen (Cyanallyl siedet bei 117 bis 118° C.), wogegen mercaptanartige Beimengungen erst über 150°, meist unter theilweiser Zersetzung, überdestilliren. Das specif. Gewicht des Allylsenföls betrage bei 15° C. 1,018 bis 1,025 (nach der *Pharm. germ. Ed. III.* 1,016 bis 1,022); Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erhöhen, Alkohol, Cyanallyl (specif. Gewicht 0,835 bei 15° C.), sowie viele ätherische und fette Oele erniedrigen dasselbe. Lässt man einige Tropfen des zu prüfenden Senföls in destillirtes Wasser fallen, so sinken dieselben im reinen Zustande sofort zu Boden, ohne sich dabei zu trüben: Alkohol —. Schüttelt man eine Probe des zu prüfenden Senföls unter Abkühlen mit dem dreifachen Volumen concentrirter reiner Schwefelsäure, so löse es sich ohne Braunfärbung vollkommen klar auf (vergl. oben); ätherische und fette Oele, welche dem Senföl zugesetzt wären, würden sich hierbei durch eine Färbung der Mischung anzeigen, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sich dagegen als Oeltropfen abscheiden. Die Lösung von reinem Senföl in concentrirter Schwefelsäure verdickt sich nach mehrstündigem Stehen oder erstarrt zum Theil krystallinisch, ohne sich jedoch dabei zu färben.

Die alkoholische Lösung des Senföls (1 : 10) werde auf Zusatz einer kleinen Menge Eisenchloridlösung nicht gefärbt: Phenolartige Körper, Gaultheriaöl —.

Erhitzt man 1 Thl. des zu prüfenden Senföls mit 3 Thln. Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt und 3 Thln. Wasser in einem starkwandigen, mit Kork verschlossenen und mit Bindfaden zugebundenen Arzneiglase eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade, so resultire eine in der Wärme klare oder doch nur durch sehr geringe Mengen einer flockigen Masse schwach getrübte Flüssigkeit, auf welcher keinerlei Oeltropfen schwimmen. Die Flüssigkeit selbst zeige keinen Geruch nach Schwefelammonium, ebenso wenig nach Mercaptan, namentlich nachdem sie mit Salzsäure angesäuert ist: fremde Oele, Schwefelkohlenstoff, mercaptanartige Verbindungen etc. —.

Schüttelt man 3 g Senföl mit 3 g Alkohol von 90 Proc. und 6 g Ammoniak von 10 Proc. in einem Kölbchen, so klärt sich die Flüssigkeit in der Kälte nach einigen Stunden, rasch bei 50° C., unter Bildung von Thiosinamin. Verdampft man, nach dem vollständigen Verschwinden des Senfölgeruches, diese Lösung allmälig in einem gewogenen Schälchen und trocknet den Rückstand im Wasserbade bis zum constanten Gewichte, so verbleibt bei reinem Senföl ein Rückstand von 3,25 bis 3,5 g Thiosinamin. Letzteres zeige nur lauchartigen, durchaus nicht scharfen Geruch und löse sich in der doppelten Menge warmen Wassers zu einer neutral reagirenden, nur wenig bitter schmeckenden Flüssigkeit auf.

Um Schwefelkohlenstoff im Senföl nachzuweisen, erhitze man 5 bis 10 g davon einige Zeit im Wasserbade in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte, spüle alsdann das Kühlrohr mit wenig absolutem Alkohol nach, mische damit das Destillat, füge letzterem hierauf etwas alkoholische Kalilösung zu

und erwärme gelinde. Das Kühlrohr tauche während der Destillation in wenig Wasser oder Alkohol ein. Nach dem Erkalten der Mischung säure man dieselbe mit Essigsäure an und füge etwas Kupfersulfatlösung zu. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff tritt alsdann entweder sofort oder nach mehrstündigem Stehen eine Abscheidung von gelbem xanthogensaurem Kupferoxydul ein (vgl. S. 575). Die im normalen Senföl vorhandenen kleinen Schwefelkohlenstoffmengen (0,3 bis 0,5 Proc.) sind unter obigen Bedingungen nicht nachweisbar. Dieselben werden erst dann durch die Xanthogensäurereaction angezeigt, wenn man zur Prüfung 50 g und mehr Senföl anwendet, durch letzteres, während des Erhitzens im Wasserbade, einen langsamen Luftstrom leitet und die Mündung des Kühlrohres direct in alkoholische Kalilösung eintauchen lässt.

Um den Schwefelkohlenstoff im Senföl quantitativ zu bestimmen, kann man bei Gegenwart von etwas beträchtlicheren Mengen dieses Verfälschungsmittels einfach das Destillat wägen, welches eine grössere, genau gewogene Menge Senföl beim Erhitzen im Wasserbade liefert. Kleinere Mengen von Schwefelkohlenstoff können in dem Senföl leicht in folgender Weise bestimmt werden: In einer mit Kühlvorrichtung versehenen tubulirten Retorte erhitze man 10 bis 50 g des zu prüfenden Senföls im Wasserbade und leite während des Erhitzens einen langsamen Luftstrom durch das Oel. Die Mündung des Kühlrohres tauche direct in eine alkoholische Lösung von Kalihydrat. Um das durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff gebildete xanthogensaure Kalium (vergl. oben) quantitativ zu bestimmen, neutralisire man die alkalische Flüssigkeit genau mit verdünnter Essigsäure und lasse alsdann unter Umschwenken aus einer Bürette so lange $^1/_{20}$-Normal-Kupfersulfatlösung (12,46 g $CuSO^4 + 5H^2O$ auf 1000 ccm) zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung, die mit Essigsäure schwach angesäuert ist (auf einer Porcellanplatte), durch die entstehende rothbraune Färbung einen geringen Ueberschuss von Kupfersulfat erkennen lässt. Aus der verbrauchten Menge der Normallösung, von welcher 1 ccm 0,0076 g CS^2 entspricht, lässt sich dann die Gesammtmenge des letzteren berechnen (2 Mol. $CuSO^4 + 5H^2O = 498{,}4$ Gewthle. entsprechen unter diesen Bedingungen 4 Mol. xanthogensaurem Kalium oder 4 Mol. $CS^2 = 304$ Gewthln.).

Sehr kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff können nach A. W. Hofmann noch durch Ueberführung desselben in die Verbindung mit Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3 + CS^2$, quantitativ bestimmt werden. Zu diesem Zwecke erhitzt man 50 bis 100 g des zu prüfenden Senföls in einer tubulirten Retorte im Wasserbade. Die Retorte steht mit Kühler und Vorlage in Verbindung und an diese reihen sich drei weite Reagensgläser, welche zunächst Natronlauge und auf dieser schwimmend eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin: $P(C^2H^5)^3$, enthalten. Durch das erwärmte Senföl leite man alsdann einen langsamen Strom trockener Kohlensäure, welche den ganzen Apparat durchströmt. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so scheiden sich alsbald in der Triäthylphosphinlösung morgenrothe Krystalle der Verbindung $P(C^2H^5)^3 + CS^2$ aus. Der Versuch selbst ist alsdann mehrere Stunden lang fortzusetzen. Tritt Röthung in dem dritten Reagensglase ein, so ist dies ein Zeichen, dass die Triäthylphosphinlösung in den vorhergehenden verbraucht und daher zu erneuern ist. Die Gesammtmenge der ausgeschiedenen Krystalle ist schliesslich auf einem gewogenen Filter zu sammeln, im Vacuum zu trocknen und zu wägen. 100 Gewthle. dieser Verbindung entsprechen 39,1 Gewthln. Schwefelkohlenstoff.

Das Allylsenföl findet besonders in Gestalt von Senfspiritus (1 Thl. Senföl, 50 Thle. Alkohol von 90 Proc.) als äusserliches Arznei-

mittel Verwendung. Das aus Senfsamen dargestellte Senföl und die künstlich aus Jodallyl oder aus allylschwefelsauren Salzen bereiteten Senföle sind bei genügender Reinheit vollkommen identisch und daher auch von gleicher Wirksamkeit. Die *Pharm. germ. Ed. III.* lässt jedoch nur das naturelle Senföl verwenden.

Das Allylsenföl werde in wohl verschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Zur Bestimmung des Senföls im Senfpapier messe man ein Blatt davon, notire den Flächeninhalt, zerschneide es dann in 20 bis 30 Streifen und übergiesse letztere in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 50 ccm Wasser von 20 bis 25° C. Unter sanftem Umschwenken lässt man alsdann genau zehn Minuten lang stehen, unterbricht dann die Einwirkung durch Zusatz von 5 ccm Alkohol und destillirt, unter Anwendung eines Liebig'schen Kühlers, 20 bis 25 ccm ab. Das Destillat werde in 10 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3, die sich in einem 100 ccm-Kolben befinden, aufgefangen, hierauf mit Wasser zu 100 ccm verdünnt und mit Silbernitratlösung im geringen Ueberschusse versetzt. Nach 12- bis 24stündigem Stehen werde das ausgeschiedene Schwefelsilber auf einem gewogenen Filter (vergl. I. anorgan. Theil, S. 245) gesammelt, ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Um das bei der Destillation bisweilen auftretende Schäumen zu verhüten, kann man eine geringe Menge Paraffin oder Provenceröl zusetzen.

Unter der Annahme, dass der Schwefelgehalt des Senföls im Minimum 30 Proc. beträgt, ergiebt die Menge des gefundenen Schwefelsilbers, multiplicirt mit 0,4301, die Menge des gebildeten Senföls. Letztere Menge ist dann auf 100 qcm umzurechnen, falls das in Untersuchung genommene Blatt Senfpapier nicht schon diesen Flächeninhalt besass. Das abgeschiedene Ag^2S kann auch auf einem gewöhnlichen Filter gesammelt und dann durch Glühen im Wasserstoffstrome in Ag übergeführt werden (siehe I. anorgan. Theil, S. 259). In letzterem Falle ergiebt sich die entsprechende Senfölmenge durch Multiplication mit 0,4938 (E. Dieterich).

Die Menge des vorhandenen Senfmehls kann durch Abschaben von mehreren Blättern Senfpapier und Wägen ermittelt und dann die Menge des gefundenen Senföls auch leicht auf 100 Theile dieses Senfmehls berechnet werden.

Bei der Bestimmung des Senfölgehaltes der Rapssamen, der Rapskuchen oder ähnlicher Materialien, erwärme man 50 g des betreffenden Pulvers zunächst $^1/_2$ Stunde lang auf 70° C., rühre dann dasselbe mit der sechsfachen Menge Wasser an, lasse die Mischung 5 Stunden lang stehen und verfahre dann, wie oben erörtert ist.

p. Amidderivate der Kohlensäure und der Thiokohlensäure.

Je nachdem in der zweibasischen Kohlensäure: $CO(OH)^2$, ein oder zwei Hydroxyle durch die Amidgruppe: NH^2, ersetzt werden, resultiren Verbindungen, die man als Carbaminsäure und als Harnstoff bezeichnet:

$$CO<^{OH}_{OH} \qquad CO<^{NH^2}_{OH} \qquad CO<^{NH^2}_{NH^2}$$

Kohlensäure | Carbaminsäure | Harnstoff.

Carbaminsäure: $CO<^{NH^2}_{OH}$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Calciumsalz kommt im Pferdeharn vor. Das Ammoniumsalz, welches durch directe Vereinigung von Kohlensäureanhydrid und Ammoniak gebildet wird:

$$2NH^3 + CO^2 = CO<^{NH^2}_{O(NH^4)},$$

findet sich im käuflichen Ammoniumcarbonat und kann leicht daraus isolirt werden (siehe I. anorgan. Theil, S. 613). Am zweckmässigsten wird das carbaminsaure Ammonium gewonnen durch Zusammeneinleiten von Kohlensäureanhydrid und Ammoniak in absoluten Alkohol. Es bildet eine weisse, krystallinische Masse, die beim Erwärmen (50 bis 60°) in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zerfällt, welche beim Abkühlen sich jedoch wieder vereinigen. Mit Wasser bildet es Ammoniumcarbonat.

Die Aether der Carbaminsäure: $CO<^{NH^2}_{OR'}$, (R = einwerthiges Alkoholradical), welche als Urethane bezeichnet werden, entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureäther (siehe S. 573) und auf Chlorkohlensäureäther (siehe S. 574), z. B.:

$$CO<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + NH^3 = CO<^{NH^2}_{O.C^2H^5} + C^2H^5.OH$$

Kohlensäure-Aethyläther — Aethylurethan

$$CO<^{Cl}_{OCH^3} + NH^3 = CO<^{NH^2}_{O.CH^3} + HCl$$

Chlorkohlensäure-Methyläther — Methylurethan.

Die Urethane entstehen ferner beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit einatomigen Alkoholen auf 120 bis 130° C., z. B.:

$$CO<^{NH^2}_{NH^2, HNO^3} + C^2H^5.OH = NH^4.NO^3 + CO<^{NH^2}_{O.C^2H^5}$$

Harnstoffnitrat — Aethylurethan.

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Wasser, Alkohol und Aether mit neutraler Reaction leicht lösen. Starke Basen zersetzen sie in kohlensaure Salze, Ammoniak und Alkohole. Beim Erhitzen mit Ammoniak liefern sie Harnstoff. Mit Aldehyden verbinden sich die Urethane unter Austritt von Wasser (siehe unten).

Methylurethan: $CO<^{NH^2}_{O.CH^3}$, Urethylan, bildet leicht lösliche, längliche, tafelförmige Krystalle, welche bei 52° C. schmelzen und bei 177° C. ohne Zersetzung sieden.

Aethylurethan: $CO<^{NH^2}_{O.C^2H^5}$, gewöhnlich schlechtweg Urethan genannt, bildet farblose, säulenförmige Krystalle oder Blättchen, welche bei 51 bis 52° C. schmelzen und bei 180° C. ohne Zersetzung sieden. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1 Thl. Wasser, 0,6 Thln. Alkohol, 1 Thl. Aether, 1,5 Thln. Chloroform, 3 Thln. Glycerin, 20 Thln. Olivenöl. Als Schlafmittel empfohlen. Durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Zufügen der berechneten Menge Salpeter und Ausschütteln der auf Eis gegossenen Mischung

mit Aether, resultirt das bei 64°C. schmelzende Nitrourethan: $CO<^{NH.NO^2}_{O.C^2H^5}$.
Letzteres geht durch Einwirkung von KOH (in Methylalkohol gelöst) in nitrocarbaminsaures Kalium: $NO^2.NH—CO.OK$, über, welches durch Eintragen in ein Gemisch von Eis und Schwefelsäure in CO^2 und Nitramid: $NO^2.NH^2$, zerfällt. Das Nitramid wird durch Ausschütteln mit Aether in wasserhellen, bei 72° C. schmelzenden Prismen erhalten.

Normal-Propylurethan: $CO<^{NH^2}_{O.C^3H^7}$, schmilzt bei 53°C. Isoamylurethan: $CO<^{NH^2}_{O.C^5H^{11}}$, bei 60° C.

Aethyliden-Urethan: $CH^3—CH<^{NH—CO.OC^2H^5}_{NH—CO.OC^2H^5}$, entsteht durch Lösen von Aethylurethan in Aldehyd und Zufügen von wenig Wasser und etwas Salzsäure. Die Bildung der neuen Verbindung erfolgt plötzlich, unter starker Wärmeentwickelung. Nach dem Erkalten ist das Reactionsproduct aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

$$CH^3—COH + 2NH^2—CO.OC^2H^5 = H^2O + CH^3—CH<^{NH.CO.OC^2H^5}_{NH.CO.OC^2H^5}.$$

Atlasglänzende, bei 126° C. schmelzende Blättchen, welche schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether sind.

Chloral-Urethan: $CCl^3—CH<^{OH}_{NH—CO.OC^2H^5}$, wird erhalten durch Lösen von Aethylurethan in Chloral oder in geschmolzenem Chloralhydrat und Versetzen der Lösung mit starker Salzsäure. Die nach 24 Stunden erstarrte Masse wird dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

$$CCl^3—COH + NH^2—CO.OC^2H^5 = CCl^3—CH<^{OH}_{NH—CO.OC^2H^5}.$$

Blätterige, in Wasser unlösliche, bei 103°C. schmelzende Masse, welche in Alkohol und in Aether leicht löslich ist. Beim Kochen mit Wasser wird das Chloralurethan in seine Componenten gespalten.

Prüfung der Urethane. Die Reinheit der zum Theil arzneilich angewendeten Urethane ergiebt sich durch das Aeussere, die Flüchtigkeit, den richtigen Schmelzpunkt und die neutrale Löslichkeit in Wasser, bezüglich in Alkohol und in Aether. Die wässerige, bezüglich alkoholische Lösung (1 : 10) werde durch Silbernitrat nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure bräune sich beim Schütteln mit den Urethanen in der Kälte nicht.

Ueber das Europhen, Neurodin und Thermodin siehe Benzolderivate.

Harnstoff: $CO<^{NH^2}_{NH^2}$.

Moleculargewicht: 60.

(In 100 Theilen, C: 20,0; O: 26,66; N: 46,67; H: 6,67.)

Syn.: *Urea. Ureum*, Carbamid, Carbonylamid, Carbonyldiamid.

Geschichtliches. Der Harnstoff wurde 1773 von Rouelle als ein eigenthümlicher Bestandtheil des Harns erkannt und als *Extractum saponaceum urinae* beschrieben. Im reinen Zustande stellten ihn jedoch erst Fourcroy und Vauquelin (1799) dar. Seine Zusammensetzung

lehrten Liebig und Wöhler kennen. Im Jahre 1828 wurde der Harnstoff von Wöhler aus cyansaurem Ammonium künstlich dargestellt und hierdurch in schlagender Weise bewiesen, dass organische Verbindungen auch ausserhalb des lebenden Organismus erzeugt werden können.

Vorkommen. Der Harnstoff ist ein Bestandtheil des Harnes aller Säugethiere, besonders der Fleischfresser, ferner der fleischfressenden Vögel und Reptilien, sowie der Excrete mancher anderer Thiere. Der menschliche Harn enthält 2,5 bis 3 Proc. Harnstoff; bei gemischter Kost gelangen circa 30 g pro Tag bei den Erwachsenen durch den Harn zur Ausscheidung. In geringerer Menge als im Harne findet sich der Harnstoff noch in vielen thierischen Flüssigkeiten und Geweben, wie z. B.: in der Glasflüssigkeit des Auges, in den Muskeln, in der Leber, im Blute (besonders der Haifische), in der Milch, in der Galle, im Speichel, im Fruchtwasser, im Chylus, in der Lymphe, im Schweisse etc.

Der Harnstoff entsteht im thierischen Organismus vermuthlich aus den Eiweisskörpern, und zwar zum kleinen Theil durch directen Zerfall derselben, zum grössten Theil indirect aus ihren Spaltungsproducten.

Harnstoff bildet sich bei einer grossen Anzahl von chemischen Reactionen, so z. B.: durch moleculare Umlagerung des cyansauren Ammoniums beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung; bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, auf Kohlensäureäther und auf Urethane; durch Erhitzen von kohlensaurem und von carbaminsaurem Ammonium auf 130 bis 140°; durch Einleiten von Kohlenoxysulfid: COS, in starkes wässeriges Ammoniak; bei der Oxydation der Harnsäure, des Guanins und Xanthins; bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf Kreatin und Allantoin; bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cyanamid in ätherischer Lösung; bei der Einwirkung von $K^2Mn^2O^8$ auf Cyankalium in saurer Lösung, sowie auf Thioharnstoff in neutraler Lösung etc.

Darstellung. 1. Aus Harn. Zur Syrupconsistenz eingedampfter, von ausgeschiedenem Chlornatrium durch Coliren befreiter Harn werde unter sorgfältiger Abkühlung mit dem zwei- bis dreifachen Volum starker, von salpetriger Säure freier Salpetersäure gemischt und die Mischung hierauf sechs Stunden bei Seite gestellt. Von dem ausgeschiedenen salpetersauren Harnstoffe entferne man alsdann möglichst die braune Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen, löse ihn hierauf in wenig kochendem Wasser und scheide ihn nach dem Erkalten von Neuem durch starke Salpetersäure ab. Die nach sechsstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sauge und presse man abermals ab, löse sie alsdann in heissem Wasser, entfärbe die Lösung durch reine Thierkohle und verdunste sie hierauf mit überschüssigem, fein vertheiltem Baryumcarbonat zur Trockne. Aus dem so erzielten Rückstande ist sodann der Harnstoff:

$$2[CO(NH^2)^2, HNO^3] + BaCO^3 = Ba(NO^3)^2 + 2CO(NH^2)^2 + CO^2 + H^2O,$$

Salpeters. Harnstoff — Harnstoff

durch siedenden starken Alkohol zu extrahiren, die erzielte Lösung nochmals durch reine Thierkohle zu entfärben und schliesslich zur Krystallisation einzudampfen.

2. Künstliche Darstellung. 8 Thle. entwässerten gelben Blutlaugensalzes werden mit 3 Thln. reinen Kaliumcarbonats gemischt, in einem eisernen Grapen zusammengeschmolzen und in die geschmolzene Masse 15 Thle. Mennige in sehr kleinen Mengen allmälig eingetragen. Die gleichmässige Schmelze werde alsdann ausgegossen, nach dem Erkalten zerkleinert, das gebildete cyansaure Kalium mit Wasser extrahirt und die so erzielte Lösung mit einer concentrirten Lösung von 8 Thln. Ammoniumsulfat gemischt. Nachdem durch Eindampfen auf ein kleines Volum und Erkaltenlassen die grösste Menge des gebildeten Kaliumsulfats:

$$\underset{\text{Cyansaures Kalium}}{2CNOK} + (NH^4)^2SO^4 = \underset{\text{Cyansaures Ammonium}}{2CNO(NH^4)} + K^2SO^4$$

$$\underset{\text{Cyansaures Ammonium}}{CNO.NH^4} = \underset{\text{Harnstoff,}}{CO(NH^2)^2}$$

entfernt worden ist, verdunste man die Lösung zur Trockne, ziehe den Rückstand mit starkem, siedendem Alkohol aus und verdampfe die alkoholische Lösung zur Krystallisation. 8 Thle. Blutlaugensalz liefern etwa $4^1/_2$ Thle. Harnstoff.

Bisweilen enthält der wässerige Auszug der Schmelze noch eine kleine Menge Ferricyankalium. Letzteres entferne man vor dem Zusatz des Ammoniumsulfats durch etwas Eisenvitriollösung, da es anderenfalls als Ferricyanammonium leicht den Harnstoff verunreinigt.

3. Technisch wird der Harnstoff durch Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes Phenylcarbonat gewonnen:

$$\underset{\text{Phenylcarbonat}}{CO(O.C^6H^5)^2} + 2NH^3 = \underset{\text{Harnstoff}}{CO(NH^2)^2} + \underset{\text{Phenol.}}{2C^6H^5.OH}$$

Das Phenylcarbonat entsteht in fast theoretischer Menge beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, in eine Lösung von Phenol in einer äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge. Zur Ueberführung in Harnstoff schmilzt man das Phenylcarbonat im Wasserbade und leitet einen starken Strom trockenen Ammoniakgases ein. Sobald letzteres nicht mehr absorbirt wird, giesst man die Schmelze in heisses Wasser, trennt die wässerige Lösung vom ausgeschiedenen Phenol und dampft dieselbe zur Krystallisation ein.

Eigenschaften. Der Harnstoff krystallisirt in langen, farb- und geruchlosen, neutral reagirenden Prismen von kühlendem, salpeterartigem Geschmacke. Das specif. Gewicht der Krystalle beträgt 1,35. An trockener Luft verändern sie sich nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Harnstoff in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter starker Wärmebindung auf; an Alkohol von 90 Proc. erfordert er bei 15° C. fünf Theile, an siedendem Alkohol einen Theil zur Lösung. In Aether ist er fast unlöslich.

Erhitzt, schmilzt der Harnstoff bei 132° C.; bei höherer Temperatur (150 bis 160° C.) zersetzt er sich unter Ammoniakentwickelung; die anfänglich geschmolzene Masse verwandelt sich allmälig in einen festen Rückstand, welcher aus einem Gemische von Cyanursäure, Biuret und Ammelid besteht. Bei längerem Erhitzen bis nahe an den Schmelzpunkt, noch mehr im Vacuum, sublimirt ein Theil des Harnstoffs ohne Zersetzung. Wird die wässerige Harnstofflösung gekocht, so geht

der Harnstoff unter Aufnahme von Wasser langsam in Ammoniumcarbonat über:

$$CO(NH^2)^2 + 2H^2O = (NH^4)^2CO^3.$$

Schneller erfolgt diese Umsetzung beim Erhitzen der wässerigen Harnstofflösung über 100° C., oder auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung fermentartig wirkender Stoffe — bei der Fäulniss des Harns —. Auch beim Kochen mit ätzenden Alkalien und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird der Harnstoff in Ammoniumcarbonat, bezüglich dessen Zersetzungsproducte, verwandelt:

$$CO(NH^2)^2 + 2KOH = 2NH^3 + K^2CO^3$$
$$CO(NH^2)^2 + 2H^2SO^4 + H^2O = 2(NH^4)HSO^4 + CO^2.$$

Salpetrige Säure zersetzt den Harnstoff in Kohlensäureanhydrid, Stickstoff und Wasser:

$$CO(NH^2)^2 + N^2O^3 = CO^2 + 4N + 2H^2O.$$

Die gleiche Zersetzung bewirken unterbromigsaures und unterchlorigsaures Natrium. Chlorgas und auch Bromdampf führen den Harnstoff in Cyanursäure: $C^3N^3O^3H^3$, über, wenn sie über denselben im geschmolzenen Zustande geleitet werden:

$$6[CO(NH^2)^2] + 6Cl = 2C^3N^3O^3H^3 + 4NH^4Cl + 2HCl + 2N.$$

Der Harnstoff besitzt die Fähigkeit, sich mit Säuren, Basen, sowie auch mit Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen.

Obgleich sich der Harnstoff als Diamin von zwei Molecülen Ammoniak ableitet — er ist als ein Diamin des Carbonyls: CO, aufzufassen: $N^2\left\{\begin{matrix}H^4\\CO\end{matrix}\right.$; daher die Bezeichnung Carbonylamid oder Carbamid —, so vereinigt er sich doch nur mit je einem Molecül einer einbasischen Säure, und zwar durch directe Addition, zu Salzen. Es findet die Einsäurigkeit des Harnstoffs darin eine Erklärung, dass die elektronegative Carbonylgruppe: CO, den elektropositiven, basischen Charakter der einen Amidgruppe: NH^2, aufhebt, so dass nur die andere Amidgruppe noch in genügendem Grade ihre basische Natur bewahrt.

Die Salze des Harnstoffs zeigen alle saure Reaction. Sie besitzen ferner grosse Neigung, namentlich in wässeriger Lösung, zu zerfallen in Ammoniaksalz, Kohlensäureanhydrid und freien Harnstoff.

Der salzsaure Harnstoff: $CO(NH^2)^2 . HCl$, ist zerfliesslich. Der salpetersaure Harnstoff: $CO(NH^2)^2 . HNO^3$, ist von den Harnstoffsalzen das beständigste und charakteristischste. Er wird aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung durch starke Salpetersäure in glänzenden, farblosen Blättchen oder in rhombischen oder in sechsseitigen Tafeln gefällt. In kalter Salpetersäure ist er schwer löslich. Beim Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Salpetersäure wird er nicht verändert. Durch Lösen des salpetersauren Harnstoffs in concentrirter Schwefelsäure und Aufgiessen dieser Lösung auf Eis, scheidet sich Nitroharnstoff: $NO^2 . NH—CO—NH^2$, als schwer lösliches Krystallpulver aus. Oxalsaurer Harnstoff: $CO(NH^2)^2 . C^2H^2O^4 + 2H^2O$, wird aus nicht zu verdünnter Harnstofflösung durch Oxalsäure in langen,

dünnen Blättchen gefällt, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Phosphorsaurer Harnstoff: $CO(NH^2)^2 . H^3PO^4$, bildet leicht lösliche, rhombische Krystalle.

Von Metalloxydverbindungen des Harnstoffs sind nur solche mit Quecksilberoxyd: $CO(NH^2)^2 + HgO$ und $CO(NH^2)^2 + 1\frac{1}{2}HgO$, und mit Silberoxyd: $CO(NH^2)^2 + 1\frac{1}{2}Ag^2O$, bekannt.

Die Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen werden beim Verdunsten der gemischten Lösungen der Componenten erhalten.

Harnstoff-Chlornatrium: $[CO(NH^2)^2 + NaCl + H^2O]$, krystallisirt aus eingedampftem, menschlichem Harne in glänzenden Prismen aus. Harnstoff-Silbernitrat: $[CO(NH^2)^2 + AgNO^3]$, bildet rhombische Prismen.

Harnstoffchlorid: $Cl—CO—NH^2$, entsteht bei der Einwirkung von $COCl^2$ auf NH^4Cl bei 400° C. Stechend riechende, zu langen Nadeln erstarrende Flüssigkeit. Schmelzp. 50° C. Zerfällt beim Sieden (61 bis 62° C.) in HCl und Cyansäure.

Versetzt man eine mässig verdünnte Harnstofflösung mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach der Concentration wechselt, z. B.:

$$[2CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + HgO]; \quad [2CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 2HgO];$$
$$[2CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 3HgO].$$

Auf dieser Fällbarkeit durch Quecksilberoxydnitrat beruht die maassanalytische Bestimmung des Harnstoffs (siehe Harn).

Die vier Wasserstoffatome des Harnstoffs können entweder ganz oder nur theilweise durch Alkoholradicale ersetzt werden. Diese Verbindungen, welche man als substituirte Harnstoffe bezeichnet, sind bis jetzt noch nicht direct aus dem Harnstoff selbst dargestellt worden. Sie entstehen dagegen leicht durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf die schwefelsauren Salze primärer oder secundärer Monamine, oder durch Umsetzung der Cyansäureäther mit Ammoniak und Aminbasen, z. B.:

$$2CNOK + (NH^2.CH^3)^2H^2SO^4 = 2CO{<}^{NH.CH^3}_{NH^2} + K^2SO^4$$

Methylharnstoff

$$CNO.C^2H^5 + NH^2.C^2H^5 = CO{<}^{NH.C^2H^5}_{NH.C^2H^5}$$

Diäthylharnstoff

$$CNO.C^2H^5 + NH(C^2H^5)^2 = CO{<}^{N(C^2H^5)^2}_{NH.C^2H^5}$$

Triäthylharnstoff.

Die vierfach substituirten Harnstoffe entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf secundäre Aminbasen, z. B.:

$$COCl^2 + 2NH(C^2H^5)^2 = CO{<}^{N(C^2H^5)^2}_{N(C^2H^5)^2} + 2HCl.$$

Tetraäthylharnstoff

Die substituirten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem Harnstoff sehr ähnlich.

Die Wasserstoffatome des Harnstoffs können auch durch ein- und zweiwerthige Säureradicale ersetzt werden. Diese Verbindungen, welche Ureïde genannt werden, entstehen bei der Einwirkung der Chloride der Säureradicale oder der Säureanhydride auf Harnstoff, z. B.:

$$CO(NH^2)^2 + CH^3{-}COCl = CO{<}^{NH\cdot CO-CH^3}_{NH^2} + HCl.$$

Acetylharnstoff

Zu den Ureïden complicirterer Zusammensetzung zählen auch die Harnsäure und deren Abkömmlinge.

Erkennung. Zur Erkennung des Harnstoffs benutzt man sein Verhalten gegen Salpetersäure und Oxalsäure, welche aus seiner concentrirten wässerigen

Fig. 48.



Salpetersaurer Harnstoff.

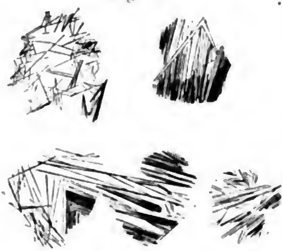
Fig. 49.



Oxalsaurer Harnstoff.

Lösung salpetersauren, bezüglich oxalsauren Harnstoff in charakteristischen Formen (Fig. 48 und 49) abscheiden. Auch die Krystallform (Fig. 50), sowie die Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaure Quecksilberoxydlösung dienen zur Erkennung desselben.

Fig. 50.



Harnstoff.

Erhitzt man in einem Capillarröhrchen eine Spur trockenen, krystallisirten Harnstoffs vorsichtig, bis sich die geschmolzene Masse stark trübt und löst letztere nach dem Erkalten in etwas Wasser und einigen Tropfen Natronlauge, so entsteht auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Kupfersulfatlösung eine schön rothe bis violette Färbung, die durch etwas mehr Kupfersulfat in Blau übergeht — Biuretreaction —.

Der Harnstoff und der salpetersaure Harnstoff finden nur eine sehr bebeschränkte arzneiliche Anwendung.

Dem Harnstoff isomer ist das Isuret oder Methenylamidoxim: $CH{<}^{NH}_{NH.OH}$, welches bei der Einwirkung von Blausäure auf eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin gebildet wird. Es bildet grosse, rhombische, bei 104 bis 105° C. schmelzende Krystalle.

In naher Beziehung zum Harnstoff stehen Allophansäure, Biuret, Guanidin etc.:

Carbaminsäure	Harnstoff	Allophansäure	Biuret	Guanidin.
		NH^2	NH^2	
		|	|	
NH^2	NH^2	CO	CO	NH^2
|	|	|	|	|
CO	CO	NH	NH	$C{=}NH$
|	|	|	|	|
OH	NH^2	CO	CO	NH^2
		|	|	
		OH	NH^2	

Das Biuret: $C^2O^2N^3H^5$ (Allophansäureamid), entsteht durch Erhitzen von Harnstoff auf 150 bis 160° C.:

$$2CO(NH^2)^2 = NH^3 + NH^2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH^2.$$

Das Biuret wird dem erstarrten Rückstande (vergl. S. 734) durch kaltes Wasser entzogen, die geringe Menge mitgelöster Cyanursäure durch Bleiacetat gefällt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit. Beim Verdunsten der geklärten Lösung scheidet sich das Biuret in leicht löslichen, farblosen Nadeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, aus. Wasserfrei schmilzt es bei 190° C. Ueber die charakteristische Kupferreaction des Biurets siehe Erkennung des Harnstoffs.

Allophansäure: $C^2O^3N^2H^4$ (Harnstoffcarbonsäure), ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in Gestalt ihrer Aether und ihres Baryumsalzes. Der Allophansäureäthyläther, welcher glänzende, säulenförmige, bei 190 bis 191° C. schmelzende Krystalle bildet, entsteht beim Einleiten von Cyansäuredampf in absoluten Aethylalkohol oder durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther oder von $SOCl^2$ auf Harnstoff.

Amidoharnstoff: $NH^2{-}CO{-}NH.NH^2$ (Semicarbazid), entsteht durch Einwirkung von Hydrazinsulfat: $(NH^2{-}NH^2)H^2SO^4$, auf cyansaures Kalium in wässeriger Lösung, sowie bei dreistündigem Erhitzen gleicher Molecüle Hydrazinhydrat: $NH^2{-}NH^2 + 2H^2O$, und Harnstoff auf 100° C. Farblose, bei 90° C. schmelzende Prismen.

Guanidin: CN^3H^5 oder $C\left\{\begin{matrix}NH^2\\=NH\\NH^2\end{matrix}\right.$, findet sich in kleiner Menge in den etiolirten Keimen der Wicken. Es entsteht durch Oxydation von Guanin; durch Erhitzen von Jodcyan: CNJ, mit Ammoniak; durch Erhitzen von Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$, mit Ammoniak; durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Cyanamid: $CN.NH^2$, auf Chlorammonium bei 100° C.; bei der Oxydation des Eiweisses durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung etc. Rhodanwasserstoffsaures Guanidin entsteht in reichlicher Menge beim Erhitzen (20 Stunden lang) von Rhodanammonium auf 180 bis 190° C. (siehe S. 717). Zur Darstellung anderer Guanidinsalze dampft man die Lösung von 100 Thln. Guanidinrhodanid mit 58 Thln. K^2CO^3 ein, kocht zur Entfernung des Rhodankaliums den Rückstand mit Alkohol aus und krystallisirt das restirende Guanidincarbonat: $(CN^3H^5)^2H^2CO^3$, aus Wasser um.

Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, zerfliessliche, farblose Krystalle. Es ist eine starke, einsäurige Base. Das Guanidinnitrat: CN^3H^5, HNO^3, bildet schwer lösliche, farblose Blätter; das Guanidinrhodanid: $CN^3H^5, HCNS$, farblose, leicht lösliche, bei 118° C. schmelzende Blätter. Aehnlich wie in dem Harnstoff können auch in dem Guanidin Wasserstoffatome durch Alkoholradicale und auch durch Säurereste ersetzt werden.

Methylguanidin: $C^2H^7N^3$ oder $NH{=}C{<}^{NH.CH^3}_{NH^2}$, entsteht beim Kochen von Kreatin mit Wasser und Quecksilberoxyd, sowie bei der Einwirkung von Cyanamid auf salzsaures Methylamin. Farblose, zerfliessliche Masse.

Nitroguanidin: $NH{=}C{<}^{NH.NO^2}_{NH^2}$, entsteht durch Lösen von 300 g Guanidinrhodanid in 300 ccm concentrirter Schwefelsäure und 250 ccm rauchender Schwefelsäure, und Vermischen dieser erkalteten Lösung mit 200 ccm Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht. Sobald sich Gasblasen auf der Oberfläche dieser Mischung zeigen, giesst man sie in 4 Liter kaltes Wasser. In kaltem Wasser und in Alkohol sehr wenig lösliche Nadeln, die bei 230° C. unter Zersetzung schmelzen. Durch Reduction des Nitroguanidins mit Zinkstaub und Essigsäure, zunächst bei 0°, dann bei 40° C., wird das im freien Zustande leicht zersetzliche Amidoguanidin: $NH{=}C{<}^{NH.NH^2}_{NH^2}$, gebildet. Letzteres geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge, unter Abspaltung von CO^2 und NH^3, leicht in Diamid (Hydrazin): $NH^2{-}NH^2$ (siehe I. anorgan. Theil, S. 282), über.

Wird die salpetersaure Lösung des Amidoguanidinnitrats mit KNO^2 versetzt und die Mischung freiwillig verdunstet, so scheidet sich Diazoguanidinnitrat: $NH{=}C{<}^{NH.N{=}N.NO^3}_{NH^2}$, in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 129° C. schmelzenden Krystallen aus. Natronlauge führt das Diazoguanidinnitrat in Cyanamid: $CN.NH^2$, und in Stickstoffwasserstoffsäure: N^3H (siehe I. anorgan. Theil, S. 282) über.

Guanidinessigsäure: $C^3H^7N^3O^2$ oder $NH{=}C{<}^{NH.CH^2{-}CO.OH}_{NH^2}$ (Glycocyamin), entsteht durch directe Vereinigung von Cyanamid und Glycocoll. Farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, die mit Säuren und mit Basen Salze liefern.

Kreatin: $C^4H^9N^3O^2$ oder $NH{=}C{<}^{N(CH^3).CH^2{-}CO.OH}_{NH^2}$.

(Methylguanidinessigsäure, Methylglycocyamin.)

Das Kreatin ist ein Bestandtheil der gestreiften und glatten Muskelfasern aller Säugethiere, Vögel, Amphibien und Fische (Pferdefleisch enthält 0,07 Proc., Hühnerfleisch 0,35 Proc.), daher auch im Fleischextracte enthalten. Es findet sich ferner im Gehirne, im Blute und in anderen Theilen des thierischen Organismus. Im frischen Harne kommt es nicht vor.

Darstellung. Frisches, fein gehacktes Rind- oder Pferdefleisch wird mit der gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers innig gemengt und die Masse darauf 10 bis 15 Minuten unter stetem Umrühren im Wasserbade auf 50 bis 55° C. erwärmt. Man colirt alsdann, presst den Rückstand aus, kocht die Flüssigkeit zu Coagulation des Eiweisses auf, versetzt das Filtrat zur Entfernung der Phosphorsäure etc. mit Bleiessig in geringem Ueberschusse, sammelt den entstandenen Niederschlag, wäscht ihn aus und entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff. Die abermals filtrirte Flüssigkeit werde sodann im Wasserbade zu dünnem Syrup eingedampft und zur Krystallisation längere Zeit bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich zu sammeln, mit Alkohol von 80 Proc. abzuwaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen.

In ähnlicher Weise kann das Kreatin auch aus dem käuflichen Fleischextracte, dessen körnige Beschaffenheit es veranlasst, dargestellt werden (Ausbeute 3 Proc.).

Das Fleischextract werde zu diesem Zwecke 1 : 20 in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Behandeln mit Bleiessig und Schwefelwasserstoff (siehe oben) schliesslich auf 1 Thl. eingedampft.

Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von Sarkosin (s. S. 385) auf Cyanamid in gesättigter wässeriger, einige Tropfen Ammoniak enthaltender Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° C.

Eigenschaften. Das Kreatin bildet farblose, glänzende, neutral reagirende, monokline Prismen von bitterem, kratzendem Geschmacke. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser. Es löst sich in 75 Thln. kalten Wassers, leichter in heissem. 100 Thle. Alkohol von 95 Proc. lösen bei 17° C. 0,008 g Kreatin. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich (1 : 9400), in Aether unlöslich. Mit Säuren bildet es krystallisirbare, jedoch leicht zersetzbare Salze. Mit verdünnten Säuren erwärmt, zerfällt es in Kreatinin und Wasser. Mit Barytwasser gekocht, spaltet es sich in Harnstoff, Sarkosin (siehe S. 385) und Methylhydantoin: $C^4H^6N^2O^2$, welches farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 145° C. schmelzende Krystalle bildet. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd liefert das Kreatin Oxalsäure, Kohlensäure und Methylguanidin (siehe oben). Wird das Kreatin mit Wasser drei bis vier Tage lang im geschlossenen Gefässe auf 100° C. erhitzt, so geht es fast vollständig in Kreatinin über.

Mit dem Kreatin isomer sind das Isokreatin oder Alakreatin: $C^4H^9N^3O^2$, sowie die β-Guanidinpropionsäure: $C^4H^9N^3O^2$. Ersteres wird durch directe Vereinigung von α-Alanin (siehe S. 388) und Cyanamid gebildet und krystallisirt in farblosen, bei 180° schmelzenden Prismen. Letztere entsteht durch Vereinigung von β-Alanin mit Cyanamid.

Glycolylguanidin: $C^3H^5N^3O$ oder $NH{=}C{<}\begin{matrix} NH.CO \\ \mid \\ NH.CH^2 \end{matrix}$ (Glycocyamidin), bildet zerfliessliche Krystalle. Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Glycocyamin auf 160° C.

$$\text{Kreatinin: } C^4H^7N^3O \text{ oder } NH{=}C{<}\begin{matrix} NH.CO \\ \mid \\ N(CH^3).CH^2 \end{matrix}.$$

(Glycolylmethylguanidin, Methylglycocyamidin.)

Das Kreatinin findet sich nicht im Muskelfleische, wohl aber als ein constanter Bestandtheil des menschlichen Harns (0,6 bis 1,3 g im Harn von vierundzwanzig Stunden).

Das Kreatinin entsteht leicht durch Wasserabspaltung aus dem Kreatin (siehe oben). Zur Darstellung desselben dampfe man eine Lösung von 1 Thl. Kreatin, 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser im Wasserbade ein, zerlege den aus Kreatininsulfat bestehenden Rückstand nach dem Wiederauflösen in Wasser mittelst Baryumcarbonat und verdunste das Filtrat zur Krystallisation. Künstlich wird das Kreatinin, neben Kreatin, erhalten beim zweistündigen Erhitzen äquivalenter Mengen von Sarkosin und kohlensaurem Guanidin auf 140 bis 160° C. Ueber die Darstellung des Kreatinins aus Harn siehe unten.

Eigenschaften. Das Kreatinin krystallisirt in farblosen Prismen, die sich in 12 Thln. kalten Wassers und in 102 Thln. absoluten Alkohols zu einer

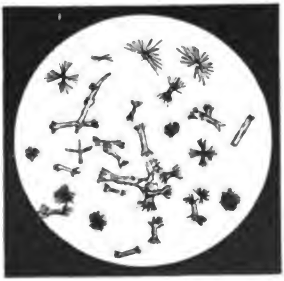
alkalisch reagirenden, schwach ätzenden Flüssigkeit lösen. Das Kreatinin ist die stärkste, im Thierorganismus normal vorkommende Base. Es treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus, vereinigt sich mit Säuren zu wohl charakterisirten Salzen und liefert mit Platinchlorid und Chlorzink Doppelsalze. Das Kreatinin-Chlorzink: $(C^4H^7N^3O)^2ZnCl^2$, welches zur Erkennung und Bestimmung des Kreatinins (siehe unten) dient, krystallisirt in feinen, concentrisch oder warzenförmig gruppirten Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind. In Salzsäure ist es leicht löslich zu einem salzsauren Salze: $(C^4H^7N^3O \,.\, HCl)^2 + ZnCl^2$, aus dem jedoch Natriumacetat wieder Kreatinin-Chlorzink abscheidet.

Silbernitrat scheidet aus nicht zu verdünnter Kreatininlösung einen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag ab: $C^4H^7N^3O, AgNO^3$, der in kochendem Wasser löslich ist. Mercurinitratlösung bewirkt in verdünnten Kreatininlösungen sogleich keine Fällung; letztere tritt in krystallinischer Form jedoch auf, wenn man der Flüssigkeit Natriumcarbonatlösung bis zur bleibenden Trübung zufügt. Alkalische Kupferlösung wird bei längerem Kochen durch Kreatinin reducirt. Phosphomolybdänsäure und Phosphowolframsäure erzeugen selbst in sehr verdünnten Kreatininlösungen Fällungen.

In Berührung mit Basen geht das Kreatinin schon in der Kälte allmälig in Kreatin über. Gegen Barythydrat und gegen Quecksilberoxyd verhält es sich wie Kreatin. Salpetrige Säure erzeugt Nitrosokreatinin: $C^4H^6(NO)N^3O$.

Erkennung und Bestimmung des Kreatinins im Harn (Neubauer). 300 ccm des innerhalb von 24 Stunden gelassenen, gemischten Harns werden mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction und dann mit so viel Chlorcalcium versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach ein bis zwei Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwas Wasser nach, verdunstet das Filtrat im Wasserbade zum Syrup und vermischt diesen noch warm mit 40 bis 50 ccm Alkohol von 95 Procent. Nach sechs bis acht Stunden filtrire man den entstandenen Niederschlag ab, wasche ihn mit Alkohol aus, enge das Filtrat auf 50 bis 60 ccm ein und versetze es nach dem Erkalten mit 0,5 ccm einer alkoholischen Lösung von neutralem Chlorzink (specif. Gewicht 1,2). Nach zwei- bis dreitägigem Stehen in der Kälte sammle man das Kreatinin-Chlorzink auf einem gewogenen Filter (siehe I. anorgan. Theil, S. 245), wasche es mit Alkohol aus, trockene es bei 100° bis zum constanten Gewichte und wäge es. 100 Thle. Kreatinin-Chlorzink entsprechen 62,44 Thln. Kreatinin.

Fig. 51.



Im diabetischen Harne ist der Zucker vor der Kreatininbestimmung durch Gährung mit Hefe zu zerstören.

Zur qualitativen Erkennung des Kreatinins löse man das in obiger Weise abgeschiedene Kreatinin-Chlorzink in wenig heissem Wasser, lasse einen Tropfen der klaren Lösung freiwillig auf einem Objectglase verdunsten und betrachte den Verdunstungsrückstand unter dem Mikroskope. Fig. 51 zeigt das mikroskopische Bild des Kreatinin-Chlorzinks.

Um aus dem Kreatinin-Chlorzink reines Kreatinin darzustellen, löse man dasselbe in kochendem Wasser, zersetze es durch Kochen mit fein vertheiltem

Bleioxyd oder besser mit Bleihydroxyd und entfärbe das Filtrat mit wenig Thierkohle. Beim Verdunsten bleibt alsdann das Kreatinin gemischt mit wenig Kreatin zurück, von dem es durch Ausziehen mit heissem, absolutem Alkohol, worin Kreatin unlöslich ist, getrennt werden kann.

Die Abscheidung des Kreatinins aus dem Harne kann auch durch Fällung desselben mit kaltgesättigter, wässeriger Quecksilberchloridlösung geschehen. Der hierdurch erzeugte Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, hierauf durch H^2S zu zerlegen und das Filtrat zu verdampfen. Dem Rückstande ist das salzsaure Kreatinin durch Auskochen mit Alkohol, unter Zusatz von etwas Thierkohle, zu entziehen.

Versetzt man eine verdünnte Kreatininlösung (oder Harn) mit einigen Tropfen frisch bereiteter, sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit rubinroth. Säuert man dann die allmälig strohgelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure an, so nimmt dieselbe, namentlich beim Erwärmen, zunächst eine grüne, dann eine blaue Färbung an (Weyl-Salkowsky).

Fügt man zu einer Kreatininlösung (oder zu Harn) etwas wässerige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen Natronlauge, so tritt sofort eine längere Zeit anhaltende Rothfärbung auf, welche durch Essigsäure oder Salzsäure in Gelb übergeführt wird. Nach Jaffé noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 eintretend. Aceton giebt eine ähnliche, jedoch mehr röthlich gelbe Reaction. Nöthigenfalls entferne man das Aceton zuvor durch Destillation (vergl. S. 311).

Dem Kreatinin isomer ist das Alakreatinin: $C^4H^7N^3O + H^2O$ (Isokreatinin), welches aus dem Alakreatin ebenso gebildet wird, wie das Kreatinin aus dem Kreatin. Lange, farblose Prismen, die mit Chlorzink eine schwer lösliche Verbindung liefern.

Guanamine sind krystallisirbare Basen, die beim Erhitzen fettsaurer Guanidinsalze auf 220 bis 230° C., unter Abspaltung von H^2O und NH^3, entstehen. Acetguanamin: $CH^3 . C \lessgtr {N{=}C(NH^2) \atop N{-}C(NH^2)} \gtrless N$, schmilzt bei 265° C.

Arginin: $C^6H^{14}N^4O^2$, findet sich in einer Menge von 3 bis 4 Proc. in den lufttrockenen etiolirten Lupinenkeimlingen, in geringerer Menge auch in den Kürbiskeimlingen. Zur Darstellung desselben wird das wässerige Extract zunächst mit Gerbsäure und hierauf, ohne vorherige Filtration, mit Bleiacetatlösung behandelt, das Filtrat durch Schwefelsäure entbleit und nach abermaliger Filtration mit Phosphowolframsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird alsdann mit Kalkmilch zersetzt, das Filtrat durch CO^2 von Kalk befreit, mit HNO^3 neutralisirt und zum Syrup eingedampft. Beim Stehen scheidet sich Argininnitrat: $C^6H^{14}N^4O^2, HNO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, in feinen Nadeln aus. Beim Kochen der Lösung dieses Salzes mit Kupferhydroxyd entsteht eine blaue Flüssigkeit, aus der sich dunkelblaue Prismen: $2(C^6H^{14}N^4O^2), Cu(NO^3)^2$, abscheiden. Die freie Base bildet einen alkalisch reagirenden Syrup. Rechtsdrehend.

Eine dem Arginin ähnliche, vielleicht sogar damit identische Base entsteht beim Kochen der Hornsubstanz mit Salzsäure und Zinnchlorür.

Vernin: $C^8H^{10}N^4O^4$, findet sich in jungen Wicken, jungem Rothklee, junger Luzerne, in den Kürbiskeimlingen, im Mutterkorn etc. Aus den wässerigen Extracten dieser Pflanzen wird es durch Quecksilberoxydnitratlösung gefällt. Feine, in kaltem Wasser schwer lösliche, in Ammoniak, Salzsäure und Salpetersäure leicht lösliche, in Alkohol unlösliche Nadeln. Mit Salpetersäure eingedampft, liefert es einen gelben, durch Ammoniak rothgelb sich färbenden Rückstand. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es eine dem Guanin ähnliche Substanz.

q. Amidderivate der Thiokohlensäure.

Auch von der Thiokohlensäure: $CS(SH)^2$, leiten sich, ähnlich wie von der Kohlensäure, Amidderivate ab. Je nachdem in derselben ein oder zwei Hydrosulfide: SH, durch die Amidgruppe: NH^2, ersetzt werden, resultiren Verbindungen, welche als Thiocarbaminsäure und als Thioharnstoff bezeichnet werden:

$CS<^{SH}_{SH}$	$CS<^{NH^2}_{SH}$	$CS<^{NH^2}_{NH^2}$
Thiokohlensäure	Thiocarbaminsäure	Thioharnstoff.

Thiocarbaminsäure: $CS<^{NH^2}_{SH}$ (Sulfocarbaminsäure), bildet farblose, leicht lösliche Krystalle, die leicht in Thiocyansäure und Schwefelwasserstoff zerfallen. Das thiocarbaminsaure Ammonium: $CS<^{NH^2}_{SNH^4}$, krystallisirt in gelben Prismen. Es entsteht neben Rhodanammonium beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol. Salzsäure scheidet bei niedriger Temperatur daraus die freie Thiocarbaminsäure ab.

Die Aether der Thiocarbaminsäure — Thiourethane — entstehen beim Erhitzen der Thiocyansäureäther (siehe S. 719) mit Schwefelwasserstoff, z. B.:

$$CN . SC^2H^5 + H^2S = CS<^{NH^2}_{SC^2H^5}.$$

Ueber die Alkylderivate der Thiourethane, welche durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Aminbasen in alkoholischer Lösung entstehen, s. S. 719.

Eine Oxythiocarbaminsäure: $CO<^{NH^2}_{SH}$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz entsteht bei der Einwirkung von Kohlenoxysulfid: COS, auf ätherische Ammoniaklösung.

Die Alkylderivate einer zweiten Oxythiocarbaminsäure: $CS<^{NH^2}_{OH}$, entstehen beim Erhitzen der Senföle mit Alkohol auf 100 bis 110° (s. S. 720).

Thioharnstoff: $CS<^{NH^2}_{NH^2}$ (Sulfoharnstoff, Schwefelharnstoff, Thiocarbamid), entsteht beim Einleiten von H^2S in ätherische Cyanamidlösung, sowie beim Erhitzen von Rhodanammonium. Zur Darstellung desselben erhitzt man trockenes Rhodanammonium in einer emaillirten Eisenschale, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum und eine lebhafte Entwickelung von NH^3, H^2S und CS^2 auftritt. Hierauf kühlt man rasch ab, zieht das unveränderte Rhodanammonium mit kaltem, starkem Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus heissem Wasser um:

$$CN . SNH^4 = CS<^{NH^2}_{NH^2}.$$

Der Thioharnstoff bildet dicke, rhombische Prismen, die sich in 10 Thln. Wasser, schwer in kaltem, starkem Alkohol und in Aether lösen. Er schmilzt bei 169° C. Längere Zeit bis zum Schmelzpunkt erhitzt, geht der Thioharnstoff wieder in Schwefelcyanammonium über. Bei längerem Erhitzen auf 170 bis 180° tritt allmälig vollständige Zersetzung ein unter Bildung von thiokohlensaurem Ammonium: $(NH^4)^2CS^3$, und rhodanwasserstoffsaurem Guanidin:

$CN.SH(CH^5N^3)$, siehe S. 735. Beim Kochen mit Aetzalkalien, Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt sich der Thioharnstoff:

$$CS(NH^2)^2 + 2H^2O = CO^2 + 2NH^3 + H^2S.$$

Eisenchlorid ruft in der Lösung des Thioharnstoffs keine Färbung hervor; auf Zusatz einer kleinen Menge salpetrigsauren Aethyläthers tritt jedoch eine Rothfärbung (Rhodanreaction) ein. $K^2Mn^2O^8$ führt den Thioharnstoff in neutraler Lösung in Harnstoff über.

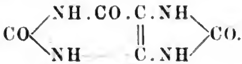
Silber-, Quecksilber- und Bleioxyd verwandeln den Thioharnstoff in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid: $CN.NH^2$, beim Kochen in Dicyandiamid: $C^2N^2(NH^2)^2$ (vergl. S. 696).

Der Thioharnstoff verbindet sich ähnlich wie der gewöhnliche Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen. Ueber die alkylirten Thioharnstoffe s. S. 720. Bei einigen Reactionen scheint der Thioharnstoff in einer tautomeren Form: NH=C.SH, aufzutreten.
$\quad\quad\;|$
$\quad\;NH^2$

Selenharnstoff: $CSe(NH^2)^2$, entsteht beim Einleiten von H^2Se in ätherische Cyanamidlösung bei Gegenwart von etwas Ammoniak. Farblose, bei 200° C. schmelzende Krystalle.

r. Harnsäure und deren Derivate.

Die Harnsäure und deren Abkömmlinge schliessen sich ihrer Constitution nach eng den substituirten Harnstoffen, besonders den Ureïden, an.

Harnsäure: $C^5H^4N^4O^3$ oder 

Syn.: *Acidum uricum*, Urinsäure, Blasensteinsäure.

Die Harnsäure findet sich als ein Ausscheidungsproduct des thierischen Stoffwechsels in dem Harne der Wirbelthiere. Im menschlichen und im Säugethierharne ist sie nur in geringer Menge in Gestalt von Salzen vorhanden, dagegen bildet ihr Ammoniumsalz den Hauptbestandtheil der Trockenmasse des Harns der Vögel — daher das Vorkommen im Guano —, der Schlangen, Krokodile, Eidechsen, Schildkröten und vieler Insecten. Häufig ist die Harnsäure auch ein Bestandtheil der Harnsteine und der Harnsedimente. In geringer Menge ist sie auch im Blute, in der Milz, im Lungengewebe, im Gehirn, in der Leber etc. gefunden worden.

In geringer Menge wird Harnsäure gebildet beim Erhitzen von Glycocoll (0,1 bis 0,2 g) mit der 7- bis 15fachen Menge Harnstoff, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Trichlormilchsäureamid, sowie von Cyanessigsäure mit Harnstoff. Zur Synthese der Harnsäure aus Acetessigäther werden 20 g davon mit 10 g Harnstoff, 40 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure einige Tage stehen gelassen und hierauf der Alkohol verdunstet. Hierdurch resultirt zunächst kry-

stallisirbarer β-Uramidocrotonsäureäther: $C^7H^{12}N^2O^3$. Letzterer geht beim Erwärmen mit starker Natronlauge in das Natriumsalz des Methyluracils über, aus dem durch Säuren das Methyluracyl: $C^5H^6N^2O^2$, selbst abgeschieden wird. Letzteres bildet farblose Nadeln, die in Wasser und in Alkohol schwer löslich sind. Durch Salpeter-Schwefelsäure geht das Methyluracil in Nitrouracil: $C^4H^3(NO^2)N^2O^2$, über, welches bei der Reduction Amidouracil: $C^4H^3(NH^2)N^2O^2$, und Oxyuracil: $C^4H^3(OH)N^2O^2$ (Isobarbitursäure), liefert. Wird das Oxyuracil oder das Amidouracil mit Bromwasser oxydirt, so entsteht Isodialursäure: $C^4H^4N^2O^4 + H^2O$. Erwärmt man Isodialursäure mit dem gleichen Gewichte Harnstoff und der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und giesst dann die erzielte Lösung in Wasser, so scheidet sich Harnsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag aus.

Zur Darstellung der naturellen Harnsäure dienen am geeignetsten die Schlangenexcremente und der Guano.

Die gepulverten Schlangenexcremente koche man zu diesem Zwecke mit einer gleichen Gewichtsmenge Aetzkali und der 15fachen Menge Wasser, bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hat, filtrire die Lösung und scheide die Harnsäure durch Zusatz von Salzsäure ab. Zur Darstellung der Harnsäure aus Guano koche man denselben zunächst mit erwärmter, verdünnter, roher Salzsäure, lasse die Flüssigkeit erkalten, trenne das Ungelöste und behandle letzteres noch einmal in der gleichen Weise. Der schliesslich verbleibende, aus unreiner Harnsäure bestehende Rückstand werde sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst. Um aus dieser, meist dunkelbraun gefärbten Lösung reine Harnsäure zu gewinnen, setze man der heissen alkalischen Flüssigkeit unter starkem Umrühren zunächst so viel Salzsäure zu, bis sich die ersten Spuren eines bleibenden Niederschlages zeigen. Ist die Flüssigkeit nach dem Absetzen noch gefärbt, so füge man von Neuem einige Tropfen Salzsäure zu, rühre um, filtrire eine kleine Menge ab und wiederhole diese Operation so lange, bis das Filtrat nur noch hellgelb gefärbt erscheint. Hierauf fälle man sofort mit Salzsäure im Ueberschusse, sammle nach dem Erkalten den rein weiss erscheinenden Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn gut aus und trockene ihn. Die Harnsäure scheidet sich hierbei zunächst flockig (wasserhaltig: $+ 2H^2O$) ab, geht aber bald in die krystallinische, wasserfreie Form über.

Eigenschaften. Die Harnsäure bildet ein weisses, aus kleinen Krystallen bestehendes, geruch- und geschmackloses Pulver. Sie löst sich in 14000 bis 15000 Thln. kalten und in 1800 bis 1900 Thln. siedenden Wassers zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. In Alkohol und in Aether ist sie unlöslich. Borsaure, phosphorsaure, milchsaure und essigsaure Alkalien, besonders aber Piperazin, Lysidin (siehe S. 672), Lithiumcarbonat und Natriumbicarbonat, wirken lösend auf die Harnsäure ein (Anwendung von Piperazin, Lysidin, Lithiumcarbonat in der Medicin zum Auflösen von Harnsäureausscheidungen im Organismus). Sie ist nicht flüchtig. Beim Erhitzen wird sie zersetzt unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Cyanwasserstoff, Cyanursäure, Harnstoff und Ammoniak.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Harnsäure ohne Zersetzung; aus der Lösung scheiden sich nach einiger Zeit zerfliessliche Krystalle von der Formel: $C^5H^4N^4O^3 + 2H^2SO^4$, aus. Verdünnt man diese Lösung mit dem vierfachen Volumen Wasser, so scheidet sich nach vier- bis fünfstündigem Stehen die Harnsäure wieder vollständig aus (Trennung vom Xanthin und Guanin etc.). Erhitzt man Harnsäure mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefel-

säure auf 130 bis 140°, so wird sie unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid in Hydurilsäure: $C^8H^6N^4O^6$, Pseudoxanthin: $C^5H^4N^4O^2$, und andere Producte verwandelt. Salpetersäure wirkt zersetzend auf Harnsäure ein (s. unten). Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure oder mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 160 bis 170° C. erhitzt, zerfällt sie in Glycocoll, Jodammonium und Kohlensäureanhydrid.

Die Harnsäure ist eine zweibasische Säure, welche zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, bildet. Die neutralen harnsauren Salze sind nur wenig beständig; schon die Kohlensäure der Luft führt sie in saure Salze über. Von den harnsauren Salzen — Uraten — sind nur die neutralen Alkalisalze in Wasser leicht löslich, alle übrigen, auch die sauren Alkalisalze, sind in Wasser schwer- oder unlöslich.

Erkennung. Zur Erkennung kleiner Mengen von Harnsäure dient die Murexidreaction. Zu diesem Zwecke übergiesst man die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen mit einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und befeuchtet den röthlichen Rückstand mit wenig verdünntem Ammoniak (1 : 10) oder nähert demselben einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab. Bei Gegenwart von Harnsäure tritt hierbei eine prachtvolle Purpurfärbung ein, in Folge der Bildung von purpursaurem Ammonium — Murexid —. Durch Zusatz eines Tropfens Aetzkali geht die Rothfärbung in Purpurblau über.

Zur Erkennung der Harnsäure in den Harnsedimenten dient ausser der Murexidreaction noch das mikroskopische Verhalten. Die Harnsäure zeigt sich unter dem Mikroskope in sehr verschiedenen Formen. Meist erscheint sie in Gestalt glatter, zuweilen gefärbter rhombischer Tafeln oder rosettenförmig gruppirter Prismen von verschiedener, oft ziemlich beträchtlicher Grösse. Durch Abrundung entstehen häufig spindelförmige Formen oder tonnenförmige Krystalle. Auch sechsseitige und rechtwinkelige Tafeln, sowie sägeförmige und fächerförmig gruppirte Krystalle kommen nicht selten vor (s. Harnsedimente).

Versetzt man eine Harnsäure enthaltende Flüssigkeit mit Natronlauge und einigen Tropfen alkalischer Kupferlösung (Fehling'scher Kupferlösung), so scheidet sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen weisses harnsaures Kupferoxydul aus. Etwas schneller entsteht letzterer Niederschlag auf Zusatz von wenig Natriumthiosulfat, sofort auf Zusatz von Natriumbisulfit. Aehnlich verhalten sich Guanin, Hypoxanthin und Adenin. Theobromin, Coffeïn, Kreatin und Kreatinin werden unter diesen Bedingungen nicht als Kupferoxydulverbindungen ausgeschieden. Setzt man zu der alkalischen Harnsäurelösung mehr Fehling'sche Kupferlösung zu, so scheidet sich beim Erhitzen gelbes oder rothes Kupferoxydul aus. Diese Reaction ist bemerkenswerth, da sie bei sehr harnsäurereichen Harnen eine Täuschung bei dem Nachweis des Traubenzuckers veranlassen kann.

Saures harnsaures Ammonium: $C^5H^3(NH^4)N^4O^3$, bildet den Hauptbestandtheil der Excremente der Schlangen und Vögel. Oefter scheidet es sich auch als Harnsediment ab. Es entsteht beim Uebergiessen von in Wasser suspendirter Harnsäure mit Ammoniak. Es bildet feine, nadelförmige, in 1600 Thln. kalten Wassers lösliche Krystalle. In den Harnsedimenten erscheint es in mikroskopischen, kugeligen, undurchsichtigen Massen, die mit eigenthümlichen Spitzen besetzt sind (siehe Harnsedimente).

Saures harnsaures Kalium: $C^5H^3KN^4O^3$, ist ein häufiger Bestandtheil der Harnsedimente. Es entsteht durch Eintragen von Harnsäure in Kaliumcarbonatlösung. Es bildet eine farblose, amorphe, in 700 bis 800 Thln. kalten Wassers lösliche Masse.

Saures harnsaures Natrium: $C^5H^3NaN^4O^3$, kommt häufig in Harnsedimenten und in Harnsteinen vor. Es ist dem Kaliumsalze sehr ähnlich. Zur Lösung bedarf es 1100 bis 1200 Thle. kalten Wassers.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die harnsauren Salze lassen sich darin successive ein, zwei, drei und vier Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzen und auf diese Weise Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylharnsäure erzeugen. Diese Verbindungen sind in Wasser leichter löslich als die Harnsäure.

Oxydations- und Spaltungsproducte der Harnsäure.

Die Harnsäure liefert bei der Oxydation eine grosse Anzahl von Zersetzungsproducten, deren Natur verschieden ist, je nach der Natur des Oxydationsmittels und je nachdem diese Oxydation in saurer oder in alkalischer Flüssigkeit stattfindet. Diese Zersetzungsproducte der Harnsäure sind mit Wahrscheinlichkeit sämmtlich als Ureïde zu bezeichnen, d. h. als Harnstoff, in dem Wasserstoffatome durch Säureradicale verschiedener Art ersetzt sind.

Diese Oxydationsproducte lassen sich nach ihrer Entstehung in folgende Gruppen bringen:

1. In saurer Lösung, durch Behandlung mit Salpetersäure, entstehen: Alloxan, Alloxantin, Parabansäure, Murexid, Hydurilsäure, Harnstoff, Kohlensäureanhydrid, Oxalsäure;

2. in alkalischer Lösung entstehen durch den atmosphärischen Sauerstoff: Uroxansäure und Oxonsäure;

3. durch Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Ferricyankalium, Kaliumpermanganat etc. entstehen: Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäureanhydrid.

Alloxan: $C^4H^2N^2O^4$ oder $CO{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\,.\,CO}{NH\,.\,CO}{>}CO$ (Mesoxalylharnstoff), entsteht neben Harnstoff, wenn man Harnsäure in kleinen Portionen in kalte Salpetersäure von 1,40 bis 1,42 einträgt. Das als weisses Pulver abgeschiedene Alloxan ist durch Umkrystallisation aus heissem Wasser zu reinigen. Das Alloxan krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in leicht löslichen Octaëdern, mit 4 Mol. Krystallwasser in Prismen. Die wässerige Alloxanlösung ertheilt der Haut rothe Färbung und unangenehmen Geruch. Eisenoxydulsalze färben sie tief indigblau. Barytwasser oder verdünnte Kalilauge führen das Alloxan in die Salze der zweibasischen, in weissen Nadeln krystallisirenden Alloxansäure: $C^4H^4N^2O^5$, über. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin liefert das Alloxan Violursäure: $C^4H^3N^3O^4$. Andere Zersetzungsproducte des Alloxans sind die Thionursäure: $C^4H^5N^3SO^6$; die Dialursäure: $C^4H^4N^2O^4$ (Tartronylharnstoff); das Oxaluramid: $C^3H^5N^3O^3$ (Oxalan); Sulfopseudoharnsäure: $C^5H^6N^4SO^3$, etc.

Alloxantin: $C^8H^4N^4O^7 + 3H^2O$, entsteht bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure; bei der Reduction des Alloxans durch Schwefelwasserstoff etc. Es bildet kleine, farblose, schwer lösliche Prismen, die in ammoniakhaltiger Luft allmälig roth werden. Die wässerige Lösung reagirt sauer; mit Barytwasser giebt sie einen veilchenblauen Niederschlag, mit Eisenchlorid und Ammoniak eine blaue Färbung. Zersetzungsproducte des Alloxanthins sind Allitursäure: $C^6H^6N^4O^4$; Barbitursäure: $C^4H^4N^2O^3$ (Malonylharnstoff); Nitrobarbitursäure: $C^4H^3(NO^2)N^2O^3$ (Dilitursäure); Amidobarbitursäure: $C^4H^3(NH^2)N^2O^3$ (Uramil); Isoharnsäure: $C^5H^4N^4O^3$, etc.

Parabansäure: $C^3H^2N^2O^3$ oder $CO<\begin{smallmatrix}NH.CO\\ \quad\ \ |\\ NH.CO\end{smallmatrix}$ (Oxalylharnstoff), wird erhalten durch Eintragen kleiner Portionen Harnsäure in Salpetersäure von 1,3 specif. Gewichte, die auf etwa 70° erwärmt ist, und Verdunsten der erzielten Lösung zur Krystallisation. Sie bildet sich auch bei der Oxydation der Harnsäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure oder mittelst Salzsäure und Kaliumchlorat. Sie krystallisirt in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in Aether unlöslichen Blättchen oder Säulen. Unter gewissen Umständen vereinigt sich die Parabansäure mit 1 Mol. Wasser zu Parabansäurehydrat: $C^3H^2N^2O^3 + H^2O$. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure. In der Parabansäure können ein und zwei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden. Die Alkalisalze gehen jedoch bei Gegenwart von Wasser sofort in Salze der einbasischen Oxalursäure: $CO<\begin{smallmatrix}NH.CO.CO.OH\\ NH^2\end{smallmatrix}$, über. Andere Abkömmlinge der Parabansäure sind das Oxalanthin: $C^6H^4N^4O^5 + H^2O$, das Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$ (Dimethylparabansäure, siehe unter Coffeïn), etc.

Murexid: $C^8H^4(NH^4)N^5O^6 + H^2O$, ist das saure Ammoniumsalz der im freien Zustande nicht bekannten Purpursäure: $C^8H^5N^5O^6$. Es wird erhalten, wenn man Harnsäure oder deren Salze in mässig concentrirter Salpetersäure löst, die gelbe Lösung im Wasserbade bis zur beginnenden Rothfärbung verdunstet und den Rückstand vorsichtig mit Ammoniak sättigt. Murexid wird ferner gebildet beim Leiten von Ammoniakgas über Alloxantin bei 100° C., oder beim Versetzen einer warmen Lösung von Alloxantin und Alloxan mit Ammoniumcarbonat.

Zur Darstellung des Murexids füge man zu 1 Thl. Harnsäure, die in einer Porcellanschale mit 32 Thln. Wasser im Sieden erhalten wird, allmälig unter jedesmaligem Abwarten der heftigen Reaction in kleinen Portionen so lange Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,42, die zuvor mit der doppelten Menge Wasser verdünnt ist, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Hierauf koche man die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit mit dem Rückstande, filtrire, dampfe ein, bis die Flüssigkeit Zwiebelfarbe angenommen hat, lasse auf 70° C. erkalten, neutralisire mit verdünnter Ammoniaklösung und stelle zur Krystallisation bei Seite.

Am zweckmässigsten wird das Murexid dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches aus 4 Thln. Amidobarbitursäure (Uramil*) und 3 Thln. Quecksilberoxyd mit 120 Thln. Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, bis zum Sieden. Die siedend heiss filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten Krystalle von Murexid, besonders nach Zusatz von Ammoniumcarbonat zu der fast abgekühlten Lösung.

Das Murexid krystallisirt in vierseitigen, glänzenden, cantharidengrünen Tafeln oder Prismen. Im durchfallenden Lichte erscheinen die Krystalle purpurroth. Zerrieben liefern sie ein dunkelrothes Pulver. In kaltem Wasser löst sich das Murexid nur wenig auf; in heissem Wasser ist es etwas leichter, und zwar mit prachtvoller Purpurfarbe, löslich. In Kalilauge löst es sich mit

*) Zur Darstellung des Uramils: $C^4H^5N^3O^3$, versetze man eine siedende Lösung von Alloxantin mit luftfreier Salmiaklösung. Nach einiger Zeit scheidet sich das Uramil in weissen, in Wasser unlöslichen Nadeln ab, während Alloxan und freie Salzsäure in Lösung bleiben:

$$C^8H^4N^4O^7 + NH^4Cl = C^4H^5N^3O^3 + C^4H^2N^2O^4 + HCl.$$

tief violetter Farbe. Die Purpursäure lässt sich nicht aus ihren Salzen isoliren, da sie im Momente der Abscheidung in Uramil und Alloxan zerfällt.

Beim Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von cyansaurem Kalium geht das Murexid in das Kaliumsalz der Pseudoharnsäure: $C^5H^5KN^4O^4 + H^2O$, über.

Hydurilsäure: $C^8H^6N^4O^6$, entsteht bei der Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure, sowie neben Glycocoll und Pseudoxanthin beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 742). Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in schwer löslichen, farblosen Prismen, mit 1 Mol. H^2O in rhombischen Tafeln. Eisenchlorid färbt ihre Lösung und die ihrer Salze dunkelgrün. Salpetersäure bildet daraus Nitrosobarbitursäure: $C^4H^3(NO)N^2O^3 + H^2O$ (Violursäure), und Nitrobarbitursäure: $C^4H^3(NO^2)N^2O^3 + 3H^2O$ (Dilitursäure).

Uroxansäure: $C^5H^8N^4O^6$, entsteht, wenn eine Lösung von Harnsäure in überschüssiger Kalilauge längere Zeit der Luft ausgesetzt wird. Bei langer Sauerstoffeinwirkung bildet sich nebenbei die zweibasische Oxonsäure: $C^4H^5N^3O^4$.

Allantoin: $C^4H^6N^4O^3$, findet sich im Harne noch gesäugter Kälber, im Hundeharne bei Respirationsstörungen, im menschlichen Harne nach dem Genuss grosser Mengen von Gerbsäure, im leukämischen Blute und in der Allantoisflüssigkeit der Kühe. Es kommt ferner vor in jungen Platanentrieben, in jungen Acersprossen, in den Weizenkeimen und in anderen Pflanzen. Es entsteht bei der Oxydation der Harnsäure mit Bleisuperoxyd, Ferricyankalium und anderen Oxydationsmitteln, sowie beim Erhitzen gleicher Theile Mesoxalsäure und Harnstoff auf 110° C. Das Allantoin krystallisirt in wasserhellen, in kaltem Wasser wenig löslichen, glänzenden Prismen.

Zersetzungsproducte des Allantoins sind: Hydantoin: $C^3H^4N^2O^2$ (Glycolylharnstoff); Hydantoinsäure: $C^3H^6N^2O^3$ (Glycolursäure); Glycoluril: $C^4H^6N^4O^2$; Allantursäure: $C^3H^4N^2O^3$; Allantoxansäure: $C^4H^3N^3O^4$; Allantoinsäure: $C^4H^8N^4O^4$, etc.

Der Harnsäure verwandte Körper.

Xanthin: $C^5H^4N^4O^2$ oder

```
HN—C═N
 |   |   \
 CO  C—NH/ CO.
 |   ‖
HN—CH
```

(Harnige Säure, Xanthinoxyd.)

Das Xanthin findet sich im thierischen Organismus sehr verbreitet vor, z. B. im Harne, besonders nach dem Gebrauche von Schwefelbädern, in der Leber, in der Milz, in der Pankreasdrüse, im Gehirn, im Muskelfleische des Pferdes, des Ochsen und der Fische, etc. In grösster Menge kommt es in einigen seltenen menschlichen Harnsteinen vor, die oft ganz daraus bestehen. Auch in einigen Guanosorten, sowie im Peccothee, in jungen Kartoffelknollen, in den Sprossen des Ahorns und der Platane, in Lupinen- und Kürbiskeimlingen, im jungen Grase und in verschiedenen anderen Pflanzen ist dasselbe neben Hypoxanthin und Guanin gefunden worden.

Das Xanthin entsteht nicht durch Reduction der Harnsäure mittelst Natriumamalgam, dagegen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin.

Es bildet ein weisses, meist amorphes Pulver oder kleine Schuppen, die sich kaum in kaltem (1 : 14 200), schwer in heissem Wasser lösen. Von starken Säuren wird es, namentlich in der Wärme, leicht gelöst, damit krystallisirbare, leicht zersetzliche Salze liefernd. Auch in Aetzalkalien und in Ammoniak ist es leicht löslich. Aus letzterer Lösung scheidet Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag von Xanthinsilber: $C^5H^2Ag^2N^4O^2 + H^2O$, ab. Bleiacetat scheidet aus der Lösung des Xanthins in 2 Mol. NaOH krystallinisches Xanthinblei: $C^5H^2PbN^4O^2$, aus. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure liefert es Alloxan. Mit rauchender Salzsäure auf 200^0 erhitzt, wird es in Glycocoll, Ammoniak, Kohlensäure und Ameisensäure gespalten.

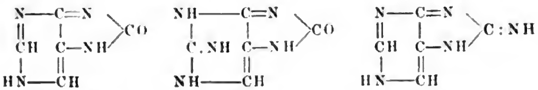
Erkennung. In Salpetersäure löst sich das Xanthin beim Erwärmen ohne Gasentwickelung auf; nach dem Verdunsten der Lösung bleibt ein gelber, durch Ammoniak nicht purpurfarben werdender Rückstand, der sich durch Kalilauge gelbroth und beim Erwärmen schön violettroth färbt. Zum Nachweise von Xanthin neben Harnsäure, wie z. B. in gewissen Harnsteinen, extrahire man die fein gepulverte Masse mit erwärmter Salzsäure, welche nur das Xanthin, nicht aber die Harnsäure löst, und benutze die so erzielte Lösung nach dem Verdunsten zu obiger Reaction. Beim langsamen Erkalten scheidet sich das salzsaure Xanthin in Warzen aus, welche aus mikroskopischen, spitzen, rhomboëdrischen Tafeln, die häufig in Gruppen oder Drusen zusammenliegen, bestehen. Mit Silbernitrat giebt die Lösung des Xanthins in Salpetersäure einen weissen, in heisser Salpetersäure löslichen Niederschlag von Silbernitrat-Xanthin: $C^5H^4N^4O^2 + AgNO^3$, welcher in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln krystallisirt.

Wird das Xanthin mit einigen Tropfen Chlorwasser und Salpetersäure eingedampft und der Verdampfungsrückstand unter einer Glasglocke der Einwirkung von Ammoniakdampf ausgesetzt, so färbt sich derselbe schön rosenroth (Weidel). Fügt man zu einer Lösung des Xanthins in Natronlauge Natriumhypochlorit- oder Chlorkalklösung, so tritt eine blaugrüne, bald in Braun und schliesslich in Gelb übergehende Färbung auf (Simon).

Eine mit dem Xanthin isomere Verbindung, das Pseudoxanthin, entsteht beim Erhitzen von Harnsäure mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 742).

Heteroxanthin: $C^5H^3(CH^3)N^4O^2$ (Methylxanthin) findet sich neben Paraxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$ (Urotheobromin, Dimethylxanthin), in geringer Menge im normalen menschlichen Harne. Das Heteroxanthin ist ein weisses, dem Xanthin ähnliches, krystallinisches Pulver, das Paraxanthin bildet farblose, glasglänzende, meist sechsseitige Tafeln. Beide Verbindungen geben nicht die Salpetersäurereaction, wohl aber die Weidel'sche Reaction des Xanthins. Mit Aetzalkalien gehen beide schwer lösliche, krystallinische Verbindungen ein.

Hypoxanthin: $C^5H^4N^4O$ *) (Sarkin), kommt im thierischen und anscheinend auch im pflanzlichen Organismus, meist in Begleitung von Xanthin und verwandten Körpern, ziemlich verbreitet vor. Im Harne ist es ebenfalls als normaler Bestandtheil nachgewiesen. Am reichlichsten findet es sich im Sperma des Lachses, im Muskelfleische und in dem daraus dargestellten Fleisch-

*)


Hypoxanthin Guanin Adenin.

extracte, sowie in der Presshefe. In geringerer Menge kommt es vor in der Leber, in der Milz, im Blute, im Kartoffelfleisch, im Peccothee, im schwarzen Senfsamen, in den Keimlingen der Kürbisse und Lupinen, in den Zuckerrüben und vermuthlich in noch vielen anderen Pflanzen (s. Xanthin). Es ist jedoch noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob das Hypoxanthin in den thierischen und pflanzlichen Organen schon präexistirt, oder erst bei der Verarbeitung derselben aus dem darin enthaltenen Nucleïn (s. Eiweissstoffe) gebildet wird. Zur Darstellung des Hypoxanthins kocht man Presshefe mehrere Stunden lang mit ganz verdünnter Schwefelsäure (5 ccm concentrirte H^2SO^4: ein Liter Wasser), fällt letztere alsdann durch Barytwasser aus, dampft das Filtrat ein und scheidet aus demselben das Hypoxanthin durch Ammoniak und Silbernitrat ab. Das ausgeschiedene Hypoxanthinsilber ist mit verdünntem Ammoniak auszuwaschen und durch Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,1 zu reinigen. Aus der salpetersäurehaltigen Mutterlauge des Hypoxanthinsilbers kann durch Zusatz von Ammoniak das Xanthin als Xanthinsilber ausgeschieden werden. Das auf die angegebene Weise gewonnene Hypoxanthin-Silbernitrat ist zur Entfernung der Salpetersäure mit Ammoniak und etwas Silbernitrat einige Zeit lang zu digeriren, dann abzufiltriren, auszuwaschen, in Wasser zu suspendiren, die Mischung zum Kochen zu erhitzen und H^2S einzuleiten. Das heisse, farblose Filtrat hinterlässt nach dem Verdunsten reines Hypoxanthin. Dasselbe krystallisirt in farblosen, mikroskopischen Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser schwer (1 : 300), in heissem Wasser leichter (1 : 78) löslich sind. Mit Säuren, Basen und Salzen vereinigt es sich zu krystallisirenden Verbindungen. Mit Salpetersäure abgedampft, giebt es mit Kalilauge nicht die Reaction wie das Xanthin, ebensowenig liefert es die Weidel'sche und die Simon'sche Xanthinreaction. Silbernitrat scheidet aus der heissen, salpetersauren Lösung des Hypoxanthins Hypoxanthin-Silbernitrat: $C^5H^4N^4O, AgNO^3$, aus als eine in Wasser unlösliche, in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung. Pikrinsäure scheidet aus verdünnter Hypoxanthinlösung allmälig einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Hypoxanthinpikrat aus, welcher in heissem Wasser leicht löslich ist; Metaphosphorsäure bewirkt unter diesen Bedingungen keine Fällung (Unterschied vom Guanin und Adenin, s. dort). Nach Einwirkung von Zink und Salzsäure nimmt die Hypoxanthinlösung auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge an der Luft rubinrothe und dann braunrothe Färbung an.

Episarkin: $C^4H^6N^3O$, findet sich in geringer Menge im menschlichen Harne. Farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche, nadelförmige Kryställchen, welche die Xanthinreactionen (s. S. 747) nicht geben. In concentrirter Salzsäure gelöst und mit wenig Kaliumchlorat eingedampft, liefert es einen weissen Rückstand, der sich in einer Ammoniakatmosphäre intensiv violett färbt.

Guanin: $C^5H^5N^5O$, ist ein Bestandtheil der meisten Guanoarten (etwa $^3/_4$ Proc.), der Excremente der Kreuzspinne, der Leber und der Pankreasdrüse des Ochsen, der Schuppen des Weissfisches, der Haut der Schildkröten und anderer Reptilien, der Hefe und vieler Pflanzen (siehe Xanthin). Als Concretion kommt es im Schweinefleische bei der sogenannten Guaningicht der Schweine vor.

Zur Darstellung des Guanins erhitzt man 10 kg in Wasser fein vertheilten Peruguano mit einer dünnen, aus 3 bis 4 kg Aetzkalk dargestellten Kalkmilch in einem Kessel 3 bis 4 Stunden bis fast zum Sieden, bis dass die Flüssigkeit nur noch grünlich gefärbt erscheint. Hieraufcolirt man, presst den Rückstand aus und kocht letzteren mit Wasser abermals 1 bis 2 Stunden, um alsdann die

Mischung von Neuem zu coliren und das Ungelöste auszupressen. Die vereinigten, filtrirten Auszüge werden hierauf mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Harnsäure bleibt hierbei grösstentheils ungelöst, während das Guanin als salzsaures Salz in Lösung geht und beim Verdunsten sich ausscheidet. Aus dem salzsauren Guanin kann das Guanin durch Ammoniak abgeschieden und durch Wiederauflösen in heisser Salpetersäure und abermaliges Zerlegen des beim Erkalten sich ausscheidenden salpetersauren Guanins mit Ammoniak gereinigt werden.

Das Guanin ist ein weisses, amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, welches sich mit Säuren, Basen und Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigt. Salpetrige Säure führt es in Xanthin über; Salzsäure und Kaliumchlorat zerlegen es in Guanidin (siehe S. 735), Parabansäure und Kohlensäureanhydrid. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° C. wird das Guanin in NH^3, CO^2, Ameisensäure und Glycocoll gespalten.

Kalt gesättigte Natriumpikratlösung (Pikrinsäurelösung ist etwas weniger reactionsfähig) scheidet selbst aus sehr verdünnter Lösung des salzsauren Guanins einen krystallinischen, lebhaft orangegelben, seidenartig glänzenden Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope pinselförmige oder farrenkrautartige Gruppirung zeigt. Hypoxanthin liefert unter diesen Bedingungen kaum gelblich gefärbte, prismatische Nadeln. Concentrirte Kaliumchromatlösung scheidet aus der Lösung des salzsauren Guanins orangerothe, Ferricyankaliumlösung gelbbraune Krystalle ab. Xanthin und Hypoxanthin werden hierdurch nicht gefällt. Durch Metaphosphorsäure wird Guanin aus stark verdünnter, schwach saurer Lösung vollständig als Metaphosphat abgeschieden (Unterschied vom Hypoxanthin und Adenin, siehe dort). Mit Salpetersäure und Kalilauge liefert das Guanin dieselbe Reaction wie das Xanthin, dagegen zeigt es nicht die Weidel'sche Xanthinreaction.

Adenin: $C^5H^5N^5 + 3H^2O$. findet sich besonders im Sperma des Karpfens vor; auch in der Pankreasdrüse, in der Leber, in der Milz, in den Nieren und im leukämischen Harne ist es beobachtet. Dasselbe wird in kleiner Menge bei der Darstellung des Hypoxanthins aus thierischen Organen, Presshefe, Peccothee etc. gewonnen. Lange, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. Giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze. Sublimirt bei 220° C. unzersetzt in feinen, weissen Nadeln, die sich in 1086 Thln. kalten Wassers lösen. Salpetrige Säure verwandelt es in Hypoxanthin. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° C. wird Adenin in NH^3, CO^2, Ameisensäure und Glycocoll gespalten. Pikrinsäure scheidet aus sehr verdünnter Adeninlösung gelbes, krystallinisches Adeninpikrat aus. Ammoniakalische Silbernitratlösung bewirkt eine in Ammoniak unlösliche Fällung von Adeninsilber: $C^5H^3Ag^2N^3$. Metaphosphorsäure fällt Adeninlösung, jedoch löst sich der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. Eisenchlorid färbt die wässerige Adeninlösung intensiv roth. Ferro- und Ferricyankalium rufen in 0,5procentiger Lösung keine Fällung hervor, wohl aber nach Zusatz von Essigsäure. Das Adenin liefert nicht die Salpetersäure-Kali-Reaction, noch die Weidel'sche Reaction des Xanthins. Mit Zink und Salzsäure reducirt, liefert es eine Lösung, welche nach Zusatz überschüssiger Natronlauge sich an der Luft zunächst roth, dann braun färbt.

Lepidoptersäure: $C^{11}H^{12}N^8O^{10}$, bildet das grüne Pigment der Lepidopterenflügel, aus denen sie durch salzsäurehaltiges Wasser als grüne, amorphe

Masse extrahirt werden kann. Sie ist eine zweibasische Säure, welche bei anhaltendem Kochen mit Wasser Harnstoff, Alloxan und CO^2, beim Kochen mit Salzsäure Harnsäure liefert.

Carnin: $C^7H^8N^4O^3 + H^2O$, ist im Muskelfleische und in dem daraus bereiteten Fleischextracte (etwa 1 Proc.), sowie im Froschfleische und dem Fleische gewisser Süsswasserfische vorhanden. Nach Pouchet ist das Carnin auch ein normaler Bestandtheil des menschlichen Harns. Zur Darstellung desselben wird die Lösung des Fleischextractes in der sechsfachen Menge Wassers mit Barytwasser genau ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus den heissen Auszügen das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist alsdann auf ein kleines Volum einzudampfen, mit concentrirter Silbernitratlösung zu fällen, die ausfallende Silberverbindung des Carnins zur Entfernung des Chlorsilbers mit Ammoniak zu digeriren, das Ungelöste in heissem Wasser zu vertheilen und durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen.

Das Carnin, welches ein Atom Sauerstoff mehr enthält als das Theobromin, bildet kreideweisse, neutral reagirende, mikroskopische Kryställchen, die schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich sind. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. Beim Erwärmen mit Salpetersäure oder Bromwasser geht es in Hypoxanthin über. Wird Carnin mit wenig Chlorwasser eingedampft, so färbt sich der Rückstand in einer Ammoniakatmosphäre roth.

Ueber das dem Carnin und Xanthin nahestehende Theobromin, Theophyllin und Coffeïn siehe dort.

Die Xanthinbasen: Xanthin, Heteroxanthin, Paraxanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin und Carnin, unterscheiden sich von der Harnsäure durch die Löslichkeit in erwärmter Salzsäure und in mässig verdünnter Schwefelsäure (s. S. 742). Durch ammoniakalische Silbernitratlösung werden alle Xanthinbasen, ebenso wie die Harnsäure, gefällt. Das Gleiche gilt von der Phosphowolframsäure, welche jedoch auch Kreatinin, Eiweissstoffe und andere Körper fällt. Durch Kupfersulfat werden bei Gegenwart von Natriumbisulfit Harnsäure, Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin und vielleicht auch noch andere Xanthinbasen als weisse Kupferoxydulverbindungen, besonders beim Erwärmen, abgeschieden.

Zur Isolirung der wichtigsten Xanthinbasen aus pflanzlichen oder thierischen Materialien, kocht man dieselben nach Kossel 3 bis 4 Stunden lang mit Schwefelsäure von 0,8 Proc. und befreit alsdann das Filtrat durch Zusatz von Bleiessig von Eiweiss. Nach abermaligem Filtriren entfernt man das überschüssige Bleiacetat durch H^2S, verjagt hierauf aus dem Filtrate den H^2S durch Eindampfen und scheidet aus der genügend concentrirten, zuvor mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit die Xanthinbasen durch ammoniakalische Silbernitratlösung ab.

Um aus dem Harne die Xanthinbasen abzuscheiden, versetzt man denselben (100 Liter) mit Ammoniak im Ueberschuss, filtrirt den entstandenen Niederschlag (Erdphosphate und etwas Guanin) nach 24 Stunden ab und versetzt das Filtrat hierauf mit ammoniakalischer Silbernitratlösung. Aus dem Ammoniakniederschlage lässt sich das Guanin isoliren, indem man ihn in Salzsäure löst, die Lösung annähernd neutralisirt und dann mit Natriumpikratlösung versetzt.

Obige Silbernitratniederschläge sind zunächst durch wiederholtes Decantiren, dann auf dem Filter mit Wasser auszuwaschen, hierauf durch Auflegen auf Fliesspapier möglichst von Wasser zu befreien und schliesslich, unter Zusatz von etwas Harnstoff (zur Beseitigung von N^2O^3), in möglichst wenig Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,1 heiss zu lösen. Aus der siedend heiss filtrirten, nicht zu verdünnten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten innerhalb von 12 Stunden ein Gemisch der Silbernitratverbindungen des Hypoxanthins, Guanins und Adenins aus (N), während Xanthin, Hetero- und Paraxanthin in Lösung (L) bleiben.

Der Niederschlag (N) ist abzusaugen, mit etwas Salpetersäure von 1,1 specif. Gewichte nachzuwaschen, hierauf in Wasser zu suspendiren, siedend heiss mit H^2S zu zerlegen und die Flüssigkeit heiss zu filtriren. Das Filtrat wird hierauf eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Hierdurch scheidet sich das Guanin aus, während Hypoxanthin und Adenin in Lösung bleiben. Da jedoch ein Theil des Guanins von dem Ag^2S zurückgehalten wird, so kocht man letzteres mit verdünnter Salzsäure aus und scheidet das Guanin aus dem Filtrate durch Ammoniak ab.

Aus dem Filtrate vom Guanin scheidet sich beim Erkalten, bez. bei weiterem Verdunsten zunächst das Adenin ab. Das in Lösung verbleibende Hypoxanthin fällt bei der Neutralisation derselben mit Salzsäure aus.

Die xanthinhaltige Lösung (L) wird mit Ammoniak übersättigt, der Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendirt und siedend heiss mit H^2S zerlegt. Das heiss filtrirte Liquidum wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und 12 Stunden lang zur Abscheidung kleiner Mengen von Erdphosphaten stehen gelassen. Nach abermaligem Filtriren dampft man bis zur beginnenden Trübung ein und lässt alsdann zur Abscheidung der Hauptmenge des Xanthins und Heteroxanthins erkalten. Bei der weiteren Concentration des Filtrats scheidet sich zunächst noch etwas amorphes Xanthin und schliesslich krystallinisches Paraxanthin aus.

Harn.

Der Harn ist eine von den Nieren abgesonderte Flüssigkeit, durch welche ein Theil der beim Stoffwechsel zersetzten und für die weitere Verwendung im Organismus nicht verwerthbaren Stoffe ausgeschieden wird.

Der normale menschliche Harn ist im frischen Zustande eine klare, durchsichtige, bernsteingelb gefärbte Flüssigkeit, welche in Folge eines Gehaltes an sauren phosphorsauren Alkalien und Spuren von organischen Säuren schwach saure Reaction besitzt. Er besitzt bitterlich-salzigen Geschmack und einen eigenthümlichen, durch die Art der Nahrung mehr oder minder beeinflussten Geruch. Das specif. Gewicht des Harns schwankt zwischen 1,010 und 1,030, im Mittel beträgt es 1,020. Wird normaler menschlicher Harn einige Zeit aufbewahrt, so setzt sich nach und nach ein Wölkchen von Schleim ab, allmälig verstärkt sich häufig die saure Reaction, und es scheiden sich dann mehr oder minder gefärbte Krystalle von Harnsäure, zuweilen auch von Calciumoxalat (s. S. 445) aus. Bei noch längerem Stehen verschwindet die saure Reaction des Harns wieder, er wird neutral und schliesslich alkalisch, indem er anfängt zu faulen und unter Bildung von Ammoniumcarbonat (aus dem Harnstoff) Krystalle von Ammonium-Magnesiumphosphat abzuscheiden.

Bei vorwiegend vegetabilischer Nahrung ist der Harn meist mehr oder minder trübe in Folge einer Ausscheidung von Schleim, sowie von kohlensaurem und oxalsaurem Calcium. Die Reaction ist im letzteren Falle eine alkalische.

Die Menge des täglich entleerten Harns ist je nach der Menge der aufgenommenen Flüssigkeiten und der Stärke der Hautausdünstung eine sehr wechselnde; sie beträgt im Mittel beim Erwachsenen 1200 bis 1500 ccm. Der normale menschliche Harn enthält etwa 4 Proc. feste Stoffe, welche sich zusammensetzen aus Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Spuren von Eisen, gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Spuren von salpetriger Säure und Kieselsäure, sowie aus Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin, Xanthin, Xanthinbasen, Hippursäure, Oxalursäure, Bernsteinsäure, Glycerinphosphorsäure, Alkylschwefelsäuren, Rhodanwasserstoffsäure, Extractivstoffen, Farbstoffen etc. Die im Harne enthaltenen organischen Stoffe betragen etwa 2,7 Proc., die anorganischen Stoffe etwa 1,3 Proc. Die im Harne gelösten Gase bestehen im Wesentlichen aus Kohlensäure, neben kleinen Mengen von Stickstoff und Sauerstoff. Die Farbe des normalen Harns wird durch mehrere, noch nicht isolirte und nicht näher bekannte Farbstoffe bedingt. Bisweilen enthält derselbe Urobilin oder Hydrobilirubin, häufig aber auch nur die Muttersubstanz dieses Farbstoffes, das Urobilinogen, aus welchem erst beim Stehen des Harns an der Luft Urobilin gebildet wird. Die Farbstoffe des normalen Harns werden durch Bleiacetatlösung und durch Bleiessig abgeschieden, sowie durch Digestion mit Thierkohle vollständig entfernt.

Im Harne kranker Menschen, dem sogenannten pathologischen Harne, können noch eine Reihe von anderen Bestandtheilen vorkommen, wie z. B. Eiweissstoffe und deren Zersetzungsproducte: Leucin, Tyrosin, Peptone; Traubenzucker, Inosit, Blutfarbstoff und Zerfallproducte desselben, Gallenfarbstoffe, Gallensäuren, Milchsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure, Cystin, Fette, viel Schleim, Eisen, Harncylinder etc.

Beim Gebrauche verschiedener Arzneimittel finden sich Theile derselben im Harne wieder, wie z. B. von Jodiden, Bromiden, Arsen- und Quecksilberverbindungen, Salicylsäure, Alkaloiden etc.

Qualitative Prüfung des Harns.

Bei der qualitativen Prüfung des Harns pflegt man zunächst auf die Farbe, den Geruch, die trübe oder klare Beschaffenheit, die Reaction und das specifische Gewicht desselben Rücksicht zu nehmen.

a) Farbe. Die Farbe des normalen Harns ist eine gelbe mit einem grösseren oder geringeren Stich ins Rothe. Die Farbe des pathologischen Harns schwankt zwischen fast Farblos und Braunschwarz. Um die Farbe des Harns zu beurtheilen, giesse man denselben, nach der Filtration, entweder in ein etwa 2 bis 3 cm weites Reagensglas in solcher Menge, dass die Höhe der Flüssigkeitsschicht 10 bis 12 cm erreicht und beobachte die Färbung, welche beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeitsschicht gegen einen weissen Untergrund auftritt, oder man giesse den Harn in grösserer Menge in ein etwa 10 bis 12 cm weites Gefäss und betrachte ihn im durchfallenden Lichte.

Man unterscheidet nach Vogel blasse Harne: fast farblos bis strohgelb —, normal gefärbte Harne: goldgelb bis bernsteingelb —, hochgestellte Harne: rothgelb bis roth —, dunkle Harne: mit einem Stich ins Braune, dunkelbierfarbig bis schwärzlich —.

Die abnorme Färbung des Harns kann durch Blutfarbstoff, Gallenfarbstoffe, Indican, sowie durch grössere Mengen von Phenol- oder Brenzcatechinschwefel-

säure bedingt sein. Ueber deren Nachweis siehe dort. Auch der Genuss von Rheum, Frangula, Senna, Cina, Antipyrin etc. kann eine mehr oder minder dunkle Harnfärbung veranlassen. Das Vorhandensein von Fetttröpfchen (bei Chylurie) macht den Harn milchig und in Folge dessen nicht klar filtrirbar. Das Fett ist durch Ausschütteln mit Aether (wobei Klärung des Harns eintritt), sowie unter dem Mikroskop, namentlich in der beim Stehen sich allmälig bildenden dünnen Rahmschicht, nachweisbar*).

Ist die Färbung des Harns eine anormale, so hat man auf die Anwesenheit folgender Substanzen Rücksicht zu nehmen:

Gelbroth oder Burgunderroth: starker Urobilingehalt (z. B. Fieberharne). Auf Zusatz von Ammoniak und wenig Chlorzinklösung nimmt derartiger Harn eine rothe Färbung und grüne Fluorescenz an. Chloroform nimmt beim Schütteln einen Theil des Farbstoffs auf. Versetzt man diesen Chloroformauszug mit etwas Jodjodkaliumlösung und schüttelt diese Mischung hierauf mit verdünnter Kalilauge, so färbt sich letztere gelb bis gelbbraun und fluorescirt grün. Wird derartiger Harn mit Kalilauge alkalisch gemacht und dann mit wenig Calomel geschüttelt, so zeigt derselbe nach dem Filtriren und Uebersättigen mit Salzsäure, in Folge der Bildung von Uroroseïn, Rosafärbung. Beim Schütteln mit Amylalkohol kann letzterer Farbstoff (s. unten) dem Harne entzogen werden.

Roth, im auffallenden Lichte grünlich: Blutfarbstoff (siehe dort). Die eigenthümlich ziegelrothe, im normalen Harne vorkommende Färbung, welche sich besonders den Sedimenten mittheilt, wird der Gegenwart des wenig bekannten Uroerythrins zugeschrieben.

Dunkelgelb bis Braun mit gefärbtem Schaum: Gallenfarbstoffe (siehe dort).

Blau: Indican (siehe dort).

Auffallend Gelb oder Grünlichgelb: Rheum, Senna, Cina, Santonin; auf Zusatz von Natronlauge gelbroth bis purpurroth werdend.

Gelbroth bis Blutroth: Antipyrin; erscheint im auffallenden Lichte grünlich und wird durch Eisenchlorid schön dunkelroth gefärbt. Ein gelbroth bis rothgelb gefärbter Harn kann auch ein Fieberharn sein (siehe oben).

Braun, an der Luft nachdunkelnd: Phenole (siehe Verhalten gegen Millon's Reagens), Melanin. Um Melanin, welches sich beim Stehen des Harns allmälig als amorpher, schwarzer Niederschlag abscheidet, nachzuweisen, säure man den Harn mit verdünnter Schwefelsäure an und füge wenig Eisenchlorid- oder Kaliumdichromatlösung zu: dunklere Färbung —. Durch Natriumamalgam und andere Reductionsmittel wird diese dunklere Färbung wieder aufgehoben.

Die braune Färbung des Harns kann auch durch die Gegenwart von Methämoglobin und von Hämatoporphyrin bedingt sein. Methämoglobin ist durch das Verhalten des Harns im Spectroskop zu erkennen (s. dort). Hämatoporphyrin wird nach dem Ansäuern des Harns langsam von Amylalkohol gelöst, und wird durch Bleizuckerlösung, sowie durch ein Gemisch kalt gesättigter Chlorbaryum- und Barythydratlösung ausgefällt. Werden diese Niederschläge abfiltrirt, mit Wasser und schliesslich mit absolutem Alkohol ausgewaschen, so

*) Um das in diesem Fette enthaltene Cholesterin nachzuweisen, ist eine grössere Menge des Harns mit Aether auszuschütteln, das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Fett mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen, die Seife in Wasser zu lösen und die Lösung mit Chloroform auszuschütteln. Der nach dem Verdunsten verbleibende Rückstand ist wie S. 642 angegeben auf Cholesterin zu prüfen.

kann denselben durch Digestion mit salzsäurehaltigem, absolutem Alkohol das Hämatoporphyrin mit rother Farbe entzogen werden. Siehe auch Hämatoporphyrin.

Ein Gehalt an Uroroseïn, welches bei den verschiedensten Krankheiten im Harne auftritt, macht sich durch eine röthliche bis rosenrothe Farbe bemerkbar, die beim starken Ansäuern mit einer Mineralsäure auftritt. Durch Schütteln mit Amylalkohol kann alsdann der Farbstoff dem Harne entzogen werden.

b) Geruch. Der Geruch des Harns ist für die Beurtheilung desselben von geringerem Werthe, da derselbe durch den Genuss verschiedener Speisen, Getränke und Arzneien auch in verschiedener Weise modificirt wird. Ein Geruch nach Ammoniak, sowie nach Schwefelwasserstoff kann leicht durch die im I. anorgan. Theil angegebenen Reactionen gekennzeichnet werden. Bei faulig stinkendem Geruch ist auf Eiter, Epithelien, Eiweiss, bei obstartigem Geruch auf Aceton, Acetessigsäure, β-Oxybuttersäure, Traubenzucker Rücksicht zu nehmen.

c) Klare oder trübe Beschaffenheit. Normaler Harn ist stets klar oder doch nur in Folge eines sehr geringen Schleimgehaltes ganz leicht wolkig getrübt. Suspendirte, nach kürzerer oder längerer Zeit sich absetzende Stoffe, sogenannte Harnsedimente, sind abzufiltriren oder durch Decantiren zu trennen und mikroskopisch zu prüfen (siehe unten).

d) Reaction. Zur Prüfung der Reaction des Harns dient empfindliches blaues und rothes Lackmuspapier. Normaler Harn reagirt fast immer schwach sauer (vergl. oben). Bisweilen ist die Reaction jedoch eine neutrale, bisweilen eine alkalische, bisweilen auch eine amphotere, d. h. es wird sowohl blaues als auch rothes Lackmuspapier verändert.

e) Specifisches Gewicht. Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes des Harns dienen Pyknometer, Senkspindeln, die Mohr'sche Wage oder besondere, mit Thermometer versehene, fein getheilte Aräometer, welche zur Angabe des zwischen 1,0 und 1,04 liegenden specifischen Gewichtes ausreichen — Urometer —.

f) Verhalten gegen Eisenchlorid. Violettfärbung: Salicylsäure; Rothfärbung: Acetessigsäure, Antipyrin; Braunfärbung: Tannin, allmälig braunschwarz werdend.

g) Verhalten gegen Natronlauge. Auffällige Farbenänderung tritt bei Gegenwart von mehratomigen Phenolen (z. B. Brenzcatechin), Tannin, Rheum, Santoninzersetzungsproducten (siehe oben) ein.

h) Verhalten gegen Millon'sches Reagens. Jeder normale Harn liefert beim Kochen mit Millon'schem Reagens eine mehr oder minder stark röthlich gefärbte Flüssigkeit. Kocht man daher 5 ccm des zu prüfenden, eiweissfreien Harns mit etwas Millon'schem Reagens (siehe I. anorgan. Theil, S. 978) und erhält nur eine röthliche Färbung, die der entspricht, welche normaler Harn unter gleichen Bedingungen liefert, so ist eine erhebliche Vermehrung der Phenole ausgeschlossen. Eine stärkere Rothfärbung kann ausser durch Phenole auch durch die Gegenwart anormal im Harne vorkommender Körper, wie Salicylsäure, Tyrosin etc. veranlasst werden.

i) Polarisation. Normaler Harn zeigt gewöhnlich eine sehr schwache Linksdrehung. Eine etwas stärkere Linksdrehung weist auf Eiweiss-, eine Rechtsdrehung auf Traubenzuckergehalt hin.

k) Ueber den Nachweis der Milchsäure siehe S. 474, über den Nachweis von Harnsäure und von Kreatinin S. 743 und 739. Ueber die Erkennung eines Gehaltes an β-Oxybuttersäure, Aceton, Acetessigsäure, Cystin, Indican, Hippursäure, Blut, Eiweiss, Traubenzucker, Gallensäuren etc. siehe dort. Der Nachweis von Jodiden und von Quecksilberverbindungen ist bereits im I. anorgan. Theile, S. 257 und 934 erörtert. Der Nachweis anderer anorganischer, in dem Harne enthaltener Bestandtheile geschieht nach den Regeln der qualitativen Analyse, und zwar, indem man entweder hierzu den Harn direct verwendet, oder indem man 100 bis 500 ccm davon eindampft, den Rückstand einäschert und alsdann die Asche analysirt.

Von den unter k) angegebenen Prüfungen pflegt gewöhnlich, wenn nicht eine besondere Veranlassung vorliegt, nur die auf Eiweiss und Zucker zur Ausführung zu gelangen.

Haben die vorstehenden Prüfungen a) bis k) keine Abweichung von dem Verhalten normalen Harns ergeben, so kann der untersuchte Harn, unter Angabe der ausgeführten Reactionen (siehe Schema der Harnanalyse), als ein normaler bezeichnet werden.

Quantitative Prüfung des Harns.

Die quantitative Untersuchung eines Harns bezieht sich gewöhnlich auf die Menge desselben, welche innerhalb von 24 Stunden gelassen wird. Man mischt zuvor die verschiedenen Portionen und bestimmt alsdann durch Messen in graduirten Gefässen die Gesammtmenge.

a) Feste Bestandtheile. (Im Mittel 4 Proc.) Zur Bestimmung der Summe der im Harne enthaltenen anorganischen und organischen Bestandtheile dampfe man in einem gewogenen Platintiegel 10 ccm davon im Wasserbade zur Trockne ein, trockne den Rückstand bei 100° bis zum constanten Gewichte, lasse gut bedeckt im Exsiccator erkalten und wäge. Die hierbei erzielten Resultate fallen meist etwas zu niedrig aus, da sich beim Eindampfen etwas Ammoniak verflüchtigt.

Annähernd lässt sich der Gehalt an festen Stoffen im Harne (in Grammen für 1000 ccm Harn) nach Neubauer auch in der Weise bestimmen, dass man die drei letzten Stellen des auf vier Decimalen bestimmten specif. Gewichtes (15° C.) mit 0,233 multiplicirt. Beträgt z. B. das specif. Gewicht eines Harns 1,0201, so enthält derselbe $201 \times 0{,}233 = 46{,}8$ g feste Bestandtheile in 1000 ccm.

b) Asche. (Im Mittel 1,5 bis 2 Proc.) Der bei a) erhaltene Rückstand werde vorsichtig so lange erhitzt, bis sich keine Dämpfe mehr daraus entwickeln. Alsdann extrahire man die erkaltete verkohlte Masse mit heissem Wasser, filtrire die erzielte Lösung durch ein kleines Filter von bekanntem Aschengehalte und befreie den Rückstand durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser von löslichen Bestandtheilen. Das Filter nebst Kohle bringe man nach dem Trocknen in den Tiegel zurück, glühe bis zum vollständigen Verschwinden der Kohle, bringe alsdann den wässerigen Auszug ebenfalls allmälig in den Tiegel, verdunste und erhitze schliesslich den Gesammtrückstand bis zum schwachen Glühen. Die Wägung ergiebt hierauf, nach Abzug der Filterasche, die Gesammtmenge der feuerbeständigen Salze, welche in 10 ccm Harn enthalten waren.

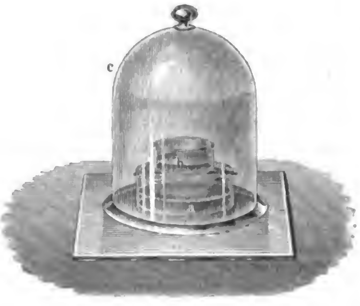
Durch directes Glühen des Verdunstungsrückstandes (a) werden nur ungenaue Resultate erzielt, da sich bei dem anhaltenden starken Glühen etwas Chlornatrium verflüchtigt.

c) Ammoniak. (Im Mittel 0,05 bis 0,075 Proc.) 10 oder 20 ccm frischen Harns werden in einem flachen Gefässe *a* mit etwa 10 ccm Kalkmilch versetzt, darüber ein Schälchen *b* gestellt, welches 10 ccm Normal-Salzsäure enthält, und unmittelbar darauf das Ganze mit einer gut schliessenden Glasglocke *c* bedeckt (Fig. 52). Nach Verlauf von 48 Stunden ist alles Ammoniak des Harns ausgetrieben und von der Salzsäure absorbirt. Die Menge desselben ist alsdann maassanalytisch (siehe I. anorgan. Theil, S. 281) zu ermitteln.

d) Kalk und Magnesia (ein erwachsener Mensch scheidet bei gemischter Kost pro Tag 0,2 bis 0,4 g CaO und 0,4 bis 0,5 g MgO im Harn aus) können aus 200 bis 300 ccm des filtrirten Harns direct in der üblichen Weise quantitativ bestimmt werden. Kali (im Wesentlichen als saures Kaliumphosphat: KH^2PO^4, ausgeschieden) und Natron (als NaCl in einer Menge von 10 bis 15 g pro Tag ausgeschieden) pflegt man dagegen erst nach vorhergegangener Veraschung (siehe b) aus 20 bis 30 ccm Harn zu bestimmen. Aus der Lösung der Asche ist die vorhandene Schwefelsäure und Phosphorsäure zuvor durch Barytwasser auszufällen (vergl. I. anorgan. Theil, S. 488).

e) Chlor. (Im Mittel 0,6 bis 0,7 Proc.) Die Bestimmung des Chlorgehaltes kann im Harne nicht direct durch Silbernitratlösung ausgeführt werden, da durch letztere auch organische Silberverbindungen gefällt werden. Zur Ermittelung des Chlorgehaltes dampfe man daher 10 ccm des zu prüfenden Harns unter Zusatz von 2 g chlorfreien Salpeters und 1 g chlorfreien entwässerten Natriumcarbonats in einem Platinschälchen zur Trockne und erhitze den Rückstand vorsichtig zum Schmelzen. Nach dem Erkalten löse man die Schmelze in Wasser, säure die Lösung mit Salpetersäure an, erwärme gelinde zur Verjagung der salpetrigen Säure und bestimme alsdann das Chlor entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch (siehe I. anorgan. Theil, S. 143), in letzterem Falle, nachdem die freie Salpetersäure durch Zusatz von etwas reinem Calciumcarbonat abgestumpft ist (ein vorheriges Filtriren ist dabei unnöthig). Ueber die indirecte Bestimmung des Chlors im Harne siehe I. anorgan. Theil, S. 1003.

Fig. 52.



f) Schwefelsäure. (Im Mittel 0,15 bis 0,20 Proc. SO^3.) 50 bis 100 ccm Harn werden mit Essigsäure angesäuert, mit überschüssiger verdünnter Chlorbaryumlösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Letzterer werde alsdann abfiltirt, zunächst mit heissem Wasser, dann mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser und schliesslich wieder mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen (vergl. I. anorgan. Theil, S. 144). Die auf diese Weise ermittelte Schwefelsäure entspricht der Menge, welche in Gestalt von schwefelsauren Salzen in dem Harne enthalten ist.

Das Filtrat und das Waschwasser von obigem Baryumsulfat kann alsdann zur Ermittelung derjenigen Schwefelsäuremenge dienen, welche sich in dem

Harne in Gestalt von Aetherschwefelsäuren findet. Zu diesem Behufe säure man dasselbe mit Salzsäure stark an, erhitze einige Zeit zum Kochen und bestimme den von Neuem entstandenen Niederschlag von Baryumsulfat. Soll auf die Aetherschwefelsäuren keine Rücksicht genommen werden, so verfahre man zur Bestimmung der Gesammtschwefelsäure wie im I. anorgan. Theile, S. 144, erörtert ist. Das Verhältniss der präformirten Schwefelsäure zu der in Gestalt von Aetherschwefelsäure vorhandenen ist im normalen Harne durchschnittlich 10 : 1.

g) Phosphorsäure. (Im Mittel 0,15 bis 0,2 Proc. P^2O^5.) Um die Phosphorsäure des Harns auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen, bediene man sich einer Lösung von Ammoniummolybdat und verfahre unter Anwendung von 100 ccm filtrirten Harns, wie im I. anorgan. Theile, S. 399, erörtert ist. Bequemer noch als die gewichtsanalytische Bestimmungsmethode ist die maassanalytische mittelst Uranlösung, welche gegen eine ihrem Gehalte nach genau bekannte Lösung von Natriumphosphat (etwa 10 g in 1000 ccm) eingestellt ist (vergl. I. anorgan. Theil, S. 340 u. f.). Zur Titration verwende man 50 ccm filtrirten Harns, welcher mit 5 ccm Natriumacetatlösung versetzt ist.

h) Säuregrad. Da die saure Reaction des Harns, welche im Wesentlichen durch die Gegenwart von saurem Natriumphosphat bedingt wird, nicht auf eine bestimmte Säure bezogen werden kann, so begnügt man sich häufig, dieselbe mit dem Sättigungsvermögen der Oxalsäure zu vergleichen und letzteres als Oxalsäure auszudrücken. Zu diesem Zwecke lasse man zu 50 oder 100 ccm des zu prüfenden frischen Harns so viel $^1/_{10}$-Normalkalilauge zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen empfindliches blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet. Die hierzu verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge berechne man alsdann für 100 ccm oder für das Tagesquantum Harn auf Oxalsäure: 112 g KOH $=$ 126 g $C^2H^2O^4 + 2H^2O$; oder man gebe an, wie viel Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge zur Neutralisation von 100 ccm Harn, bezüglich des Tagesquantums, erforderlich waren.

Genauer lässt sich die Acidität des Harns durch Ermittelung der Menge P^2O^5 des in demselben enthaltenen sauren Natriumphosphats: NaH^2PO^4, zum Ausdruck bringen. Zu diesem Zwecke bestimmt man zunächst die Gesammtphosphorsäure des Harns durch Titration mit Uranlösung (siehe oben), scheidet dann in einer anderen Probe desselben Harns das Na^2HPO^4 durch Chlorbaryum ab und ermittelt schliesslich in einem abgemessenen Theile des Filtrats das in Lösung gebliebene NaH^2PO^4 durch erneute Titration mit Uranlösung.

Zur Ausfällung der Phosphorsäure des Na^2HPO^4 versetzt man 50 ccm frischen Harns mit so viel Chlorbaryumlösung (von 122 g $BaCl^2 + 2H^2O$: 1000 ccm), dass auf 100 mg Gesammtphosphorsäure 10 ccm dieser Lösung zur Anwendung gelangen, hierauf verdünnt man die Mischung mit Wasser zu 100 ccm, lässt absetzen und bestimmt in 50 ccm des Filtrats ($=$ 25 ccm des ursprünglichen Harns) die Menge der noch vorhandenen Phosphorsäure. Ist G die Menge der Gesammtphosphorsäure (P^2O^5) in 100 ccm Harn, S die Phosphorsäuremenge (P^2O^5) des gleichen Harnquantums nach der Ausfällung mit Chlorbaryum, so ist G — S die Menge P^2O^5, welche dem vorhanden gewesenen Na^2HPO^4 entspricht. Da jedoch bei der Fällung des Harns mit Chlorbaryum ein kleiner Theil des Na^2HPO^4 als $BaH^4(PO^4)^2$ in Lösung bleibt, so ist zur Erzielung eines richtigen Resultates der Werth G — S noch um 3 Proc. zu erhöhen und diese Grösse dann von S abzuziehen (Freund-Lieblein).

Angenommen, es seien in 100 ccm Harn 0,2 g P^2O^5 als Gesammtphosphorsäure (G) und 0,1 g P^2O^5 als S (nach Ausfällung mit $BaCl^2$) gefunden, so würde

die dem Na^2HPO^4 entsprechende P^2O^5-Menge 0,103 g, die dem NaH^2PO^4 entsprechende, die Acidität des Harns ausdrückende P^2O^5-Menge 0,097 g betragen.

i) Harnsäure. (Im Mittel 0,05 bis 0,06 Proc.) Zur Bestimmung der Harnsäure versetze man 200 ccm eiweissfreien oder durch Aufkochen mit einigen Tropfen Essigsäure von Eiweiss zuvor befreiten Harns mit 10 ccm rauchender Salzsäure, lasse das Gemisch 48 Stunden kalt stehen, sammle die ausgeschiedene Harnsäure auf einem gewogenen Filter (siehe I. anorgan. Theil, S. 245), wasche sie sorgfältig mit kleinen Mengen kalten Wassers aus und trockne sie bei 100° C. bis zum constanten Gewichte. Zu der auf diese Weise ermittelten Harnsäuremenge addire man für je 100 ccm Filtrat + Waschwasser noch 0,0048 g, da stets noch etwas Harnsäure in Lösung bleibt.

Genauer, aber wesentlich umständlicher ist die Bestimmung der Harnsäure nach dem Verfahren von Salkowski und Ludwig. Dasselbe beruht darauf, dass man die Harnsäure mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, bei Gegenwart von Magnesiamixtur, ausfällt, diesen Niederschlag mit Schwefelkaliumlösung zerlegt und die Harnsäure schliesslich aus dem Filtrate durch Salzsäure wieder abscheidet.

An Lösungen sind hierzu erforderlich: 1. ammoniakalische Silbernitratlösung, bereitet durch Lösen von 26 g $AgNO^3$ in Wasser, Zufügen von Ammoniak bis zur vollständigen Klärung und Verdünnen der Mischung zu 1000 ccm; 2. Magnesiamixtur, bereitet durch Lösen von 100 g krystallisirten Chlormagnesiums in 200 ccm Wasser, Zusetzen von Ammoniak, bis die Mischung stark danach riecht, Zufügen von Chlorammoniumlösung bis zur vollständigen Klärung und Verdünnen zu 1000 ccm; 3. Schwefelkaliumlösung, bereitet durch Lösen von 15 g Kalihydrat, welches frei von Salpetersäure und salpetriger Säure sein muss, zu 1000 ccm, Sättigen der einen Hälfte dieser Lösung mit H^2S und darauffolgendes Zumischen der anderen Hälfte.

Zur Ausführung der Bestimmung mischt man 20 ccm obiger Silberlösung mit 20 ccm Magnesiamixtur und löst den entstehenden Niederschlag von Chlorsilber durch Zusatz von Ammoniak, sowie, wenn nöthig, das flockig ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd durch Zusatz von etwas Salmiaklösung. Diese klare Mischung fügt man hierauf zu 200 ccm eiweissfreien (s. S. 760) Harns, lässt den entstandenen Niederschlag absetzen, sammelt ihn auf einem Saugfilter und wäscht ihn zwei- bis dreimal mit Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, aus. Alsdann bringt man den Niederschlag mit Hülfe von Glasstab und Spritzflasche in das zur Fällung benutzte Becherglas zurück, ohne dabei das Filter zu verletzen. Hierauf erhitzt man 20 ccm obiger Schwefelkaliumlösung, gemischt mit 20 ccm Wasser, zum Sieden, lässt diese Lösung durch das zuvor benutzte Filter in das Becherglas, welches den Silberniederschlag enthält, fliessen, wäscht mit heissem Wasser nach und erwärmt alsdann das Becherglas, unter Umrühren des Inhalts, einige Zeit lang im Wasserbade. Ist der Niederschlag gleichmässig schwarz gefärbt, so filtrirt man durch das bereits benutzte Filter und wäscht den Niederschlag gut mit heissem Wasser nach. Das Filtrat wird hierauf mit Salzsäure angesäuert, bis auf etwa 15 ccm eingedampft und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 24 Stunden bei Seite gestellt. Die ausgeschiedene Harnsäure ist auf einem kleinen, gewogenen Filter (siehe I. anorgan. Theil, S. 245) zu sammeln (wobei man das Filtrat so oft zum Nachspülen verwendet, bis sich die Harnsäure vollständig auf dem Filter befindet) und dann mit möglichst kleinen Mengen Wasser bis zur Entfernung des Chlorkaliums auszuwaschen. Da der Harnsäure etwas Schwefel beigemischt ist, so ist dieselbe noch zunächst mit Alkohol, dann mit Aether und schliesslich mit reinem Schwefelkohlenstoff auszuwaschen. Nach dem Verdrängen des

Schwefelkohlenstoffs durch Aether ist endlich die Harnsäure bis zum constanten Gewichte bei 100° C. zu trocknen. Für je 10 ccm des wässerigen Filtrats + Waschwasser sind der direct gefundenen Harnsäure noch 0,00048 g als Correctur zuzuzählen.

Die Menge der Harnsäure steht zu der des Harnstoffs bei gemischter Kost im Verhältniss von 1 : 50; bei reichlicher Fleischkost vermehrt sich die Harnsäure, so dass das Verhältniss zum Harnstoff bis 1 : 25 beträgt.

k) Harnstoff. (Im Mittel 2,5 bis 3 Proc.) Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs im Harne geschieht, in Ermangelung exacter, leicht zu handhabender Methoden, am einfachsten auf maassanalytischem Wege nach dem von Liebig angegebenen, von Pflüger verbesserten Verfahren. Letzteres beruht auf folgendem Verhalten: Versetzt man eine verdünnte Harnstofflösung mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und neutralisirt die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit Sodalösung so weit, dass dieselbe nur noch sehr schwach sauer reagirt, so besitzt der gebildete weisse, in Wasser unlösliche Niederschlag die Zusammensetzung: $[2\,CO(NH^2)^2 + Hg(NO^3)^2 + 3\,HgO]$. Nimmt man von Zeit zu Zeit aus dem trüben Gemische einen Tropfen heraus und vermischt ihn mit etwas Natriumbicarbonat, so wird erst dann eine Gelbfärbung durch gebildetes basisches Quecksilbernitrat eintreten, sobald der vorhandene Harnstoff vollständig in Gestalt obiger Verbindung ausgeschieden und ein kleiner Ueberschuss von Quecksilbernitratlösung vorhanden ist.

2 Mol. Harnstoff: $CO(NH^2)^2 = 120$ Gewthle., erfordern somit zur Abscheidung die Lösung von 4 Mol. Quecksilberoxyd: $HgO = 864$ Gewthle., oder 0,1 g Harnstoff erfordert zur Fällung 0,720 g Quecksilberoxyd:

$$120 : 864 = 0{,}1 : x; \qquad x = 0{,}720.$$

Zur Erzielung der Endreaction bedarf es jedoch des Zusatzes eines kleinen Ueberschusses des Fällungsmittels: auf 0,1 g Harnstoff 0,772 g Quecksilberoxyd.

An Probeflüssigkeiten sind zur Titration des Harnstoffs erforderlich:

a) Eine wässerige Lösung chemisch reinen, trockenen Harnstoffs, welche in 100 ccm 2 g, also in 1 ccm 0,02 g Harnstoff enthält.

b) Eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat, welche im Liter 77,2 g Quecksilberoxyd enthält. Dieselbe wird erhalten, indem man 77,2 g reinen, getrockneten Quecksilberoxyds in wenig Salpetersäure löst, die Lösung im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eindampft und den Rückstand alsdann in so viel Wasser auflöst, dass die Gesammtmenge der Flüssigkeit annähernd ein Liter beträgt. Sollte sich bei der Verdünnung der Quecksilberlösung etwas basisches Salz ausscheiden, so bringe man dasselbe durch Zusatz von etwas Salpetersäure wieder in Lösung. War das angewandte Quecksilberoxyd vollkommen rein und scharf getrocknet, und war beim Verdunsten und Wiederauflösen nichts verloren gegangen, so hat die genau auf 1000 ccm verdünnte Lösung die normale Stärke, anderenfalls ist sie gegen die Harnstofflösung einzustellen. Zu diesem Zwecke versetzt man unter Umschwenken in einem Becherglase 10 ccm obiger Harnstofflösung so lange aus einer Bürette mit Quecksilberlösung, bis ein herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit aufgeschlämmtem Natriumbicarbonat eine gelbe Zone hervorruft.

Um die Endreaction scharf zu erkennen, rühre man zerriebenes, reines Natriumbicarbonat mit Wasser zu einem dünnen Breie an, bringe hiervon einen Tropfen auf eine Glasplatte, die auf schwarzem Glanzpapier aufliegt, und füge einen Tropfen der zu prüfenden Mischung derartig zu, dass er mit dem Bicarbonattropfen zusammenfliesst. Ist ein kleiner Ueberschuss von Quecksilber-

lösung vorhanden und dadurch die Endreaction erreicht, so macht sich an der Berührungsstelle eine gelbe Zone bemerkbar.

Hat man zu der Harnstofflösung so viel Quecksilberlösung zugesetzt, dass ein herausgenommener Tropfen beim Zusammenbringen mit Natriumbicarbonat die gelbe Zone zeigt, so stumpfe man die freie Säure der Mischung mit Sodalösung (143 g reinen, krystallisirten Natriumcarbonats zu 1000 ccm), welche man aus einer Bürette zufliessen lässt, so weit ab, dass nur noch eine sehr schwach saure Reaction verbleibt, und prüfe alsdann von Neuem, ob ein Tropfen der Mischung mit Natriumbicarbonat eine gelbe Zone liefert. Gewöhnlich ist nach der Neutralisation noch der Zusatz einer kleinen Menge Quecksilberlösung erforderlich, um die Endreaction hervorzurufen. Die Neutralisation der Mischung ist erst dann vorzunehmen, wenn annähernd schon das ganze, zur Ausfällung des Harnstoffs erforderliche Quantum von Quecksilberlösung zugesetzt ist.

Diese Einstellung der Quecksilberlösung ist hierauf in der Weise zu wiederholen, dass man 10 ccm der Harnstofflösung auf einmal mit annähernd dem Quantum von Quecksilberlösung versetzt, welches schliesslich bei obigem Vorversuche zur vollständigen Ausfällung erforderlich war, dann die bei dem Vorversuche zur Neutralisation verbrauchte Sodalösung zugiebt und nun, $\frac{1}{10}$-cubikcentimeterweise, Quecksilberlösung bis zur eintretenden Endreaction zufliessen lässt.

Die als Probeflüssigkeit dienende Quecksilbernitratlösung ist so weit zu verdünnen, dass unter letzteren Versuchsbedingungen genau 20 ccm Quecksilberlösung bis zum Eintritt der Endreaction auf 10 ccm Harnstofflösung von 2 Proc. erforderlich sind, mithin 1 ccm Quecksilberlösung 0,01 g Harnstoff entspricht.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harne nach dem Verfahren von Liebig ist es zuvor nöthig, die im Harne enthaltene Phosphorsäure und Schwefelsäure zu entfernen. Es dient hierzu eine Mischung aus einem Volum einer kalt gesättigten Lösung von Baryumnitrat und zwei Volumen kalt gesättigten Barytwassers. Zur Ausführung der Harnstofftitrirung im Harne versetze man zwei Volume des zu prüfenden Harns (circa 50 ccm*) mit einem Volum jener Barytmischung, filtrire nach dem Absetzen und prüfe, ob das Filtrat bei weiterem Zusatze von etwas Barytmischung klar bleibt. Ist letzteres, wie gewöhnlich bei menschlichem Harne, der Fall, so verwendet man 15 ccm dieses Filtrats, entsprechend 10 ccm des ursprünglichen Harns, zur Titration. Sollte durch den weiteren Zusatz von Barytmischung dagegen in dem Filtrate noch ein Niederschlag entstehen, so mische man gleiche Volume Harn und Barytlösung und verwende von dem Filtrate dann 20 ccm = 10 ccm des ursprünglichen Harns zur Titration. Zu dieser abgemessenen Menge Harnbarytmischung lässt man alsdann, nach vorheriger genauer Neutralisation mit Salpetersäure (deren Volum zu notiren ist), unter Umschwenken cubikcentimeterweise soviel Normal-Quecksilberlösung zufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen bei der Berührung mit Natriumbicarbonat (vergl. oben) eine gelbe Färbung zeigt. Erst dann stumpfe man in der Mischung die freie Säure durch Zufliessenlassen aus einer Bürette mit Sodalösung so weit ab, dass nur noch eine schwach saure Reaction verbleibt, und prüfe abermals, ob ein Tropfen der Mischung bei Berührung mit Natriumbicarbonat noch eine gelbe Zone hervorruft. Ist letzteres

*) Ist der zu prüfende Harn eiweisshaltig, so erhitze man 100 bis 200 ccm davon in einem bedeckten Becherglase, nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, so lange im Wasserbade, bis sich alles Eiweiss grobflockig abgeschieden hat. Man lasse alsdann erkalten, filtrire und verwende das Filtrat wie oben erörtert zur Titration.

nicht mehr der Fall, so füge man vorsichtig noch so viel Normal-Quecksilberlösung zu, als zur Hervorrufung der Endreaction erforderlich ist. Die gleiche Bestimmung ist dann mit 15, bezüglich 20 ccm Harnbarytmischung in der Weise zu wiederholen, dass man die nach dem ersten Versuche ermittelte Cubikcentimeterzahl der Normal-Quecksilberlösung, weniger 1 ccm, auf einmal der Harnbarytmischung zusetzt und dann, nach annähernder Neutralisation mit dem bei dem Vorversuche verbrauchten Quantum Natriumcarbonatlösung, noch den zur Erzielung der Endreaction erforderlichen Rest der Quecksilberlösung in $^1/_{10}$-Cubikcentimetern zufliessen lässt. Wird obige Mischung bei der annähernden Neutralisation mit Sodalösung gelb gefärbt, so enthält sie bereits zu viel Quecksilberlösung und ist daher eine neue Titration, unter Anwendung von etwas weniger Quecksilberlösung, auszuführen. Der Procentgehalt des geprüften Harns an Harnstoff ergiebt sich alsdann, indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Quecksilberlösung durch 10 dividirt. Waren z. B. zur Ausfällung obiger Harnbarytmengen, welche je 10 ccm des ursprünglichen Harns entsprechen, unter Berücksichtigung des Chlorgehaltes (s. unten) 19,5 ccm Normal-Quecksilberlösung verbraucht, so enthielt der Harn $\frac{19,5}{10} = 1,95$ Proc. Harnstoff.

Die im Vorstehenden beschriebene Bestimmungsmethode des Harnstoffs im Harne ist jedoch noch mit einigen Fehlern behaftet, die zum Theil durch empirische Correcturen, theils durch entsprechende Modification des Verfahrens beseitigt werden können.

Zunächst ist zu erwähnen, dass bei dieser Titration auch andere, im normalen Harne vorkommende stickstoffhaltige Verbindungen, wie Kreatinin, Xanthinbasen, Harnsäure etc. mitgefällt und daher mit als Harnstoff bestimmt werden.

Eine grosse Fehlerquelle liegt weiter bei obiger Harnstoffbestimmungsmethode in dem Chlornatriumgehalte des Harns. Da letzteres sich mit dem Quecksilberoxydnitrate zu Natriumnitrat und Quecksilberchlorid, welches den Harnstoff nicht fällt, umsetzt, so wird in Folge dessen mehr Quecksilbernitratlösung verbraucht werden, als dem Harnstoffgehalte der Flüssigkeit entspricht. Um den hierdurch bedingten Fehler zu vermeiden, verfahre man in folgender Weise:

Man misst von der Harnbarytmischung 15 ccm, bezüglich 20 ccm (vergl. oben), ab, neutralisirt mit Salpetersäure und lässt von der Normal-Quecksilberlösung nur so viel zufliessen, bis eine bleibende, weissliche Trübung entsteht. Die hierbei verbrauchten, der Menge des Chlornatriums entsprechenden Cubikcentimeter Normal-Quecksilberlösung sind von den bei der Harnstoffbestimmung in der ersten Probe verbrauchten Cubikcentimetern abzuziehen und die Differenz ist auf Harnstoff zu berechnen. Das in dem Harne enthaltene Chlor kann vor der Titration mit Quecksilberlösung auch durch Silbernitratlösung entfernt werden. Zu diesem Zwecke bestimmt man in 15 ccm Harnbarytmischung, nach vorherigem Ansäuern mit Salpetersäure, den Chlorgehalt (siehe I. anorgan. Theil, S. 1003), fügt dann zu 50, bez. 60 ccm Harnbarytmischung, nach vorheriger Neutralisation mit Salpetersäure, eine dem Chlorgehalte genau entsprechende Menge $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung zu und lässt absetzen. Von der durch ein trockenes Filter filtrirten Flüssigkeit wendet man alsdann so viel Cubikcentimeter zur Titration mit Quecksilberlösung an, als 15, bez. 20 ccm der ursprünglichen Harnbarytmischung (= 10 ccm Harn) entspricht. Da hierdurch die ursprüngliche Harnbarytmischung wesentlich verdünnt zur Titration gelangt, so ist diese Verdünnung bei der nachstehenden Correctur mit zu berücksichtigen.

Diese Bestimmungsmethode giebt ferner nur dann richtige Resultate, wenn die filtrirte und mit Salpetersäure neutralisirte Harnbarytmischung möglichst genau 2 Proc. Harnstoff enthält. Enthält dieselbe mehr als 2 Proc. Harnstoff, so tritt die Endreaction etwas zu früh ein. Dieser Fehler wird beseitigt, indem man eine zweite Titration ausführt und hierbei die Flüssigkeit zuvor entsprechend verdünnt. Zu diesem Zwecke setzt man für je 2 ccm Quecksilberlösung, die bei Anwendung von 15 ccm Harnbarytmischung mehr als 30 ccm Quecksilberlösung zur Titration verbraucht waren*), der Harnbarytmischung 1 ccm Wasser zu.

Enthält die Harnbarytmischung weniger als 2 Proc. Harnstoff, so tritt die Endreaction zu spät ein. Der dadurch entstandene Fehler wird nach Pflüger in folgender Weise beseitigt: Zu dem für die Titration verwendeten Volum Harnbarytmischung addirt man das zur Neutralisation derselben verbrauchte Volum Salpetersäure, ferner die bei der Titration verwendete Sodalösung, sowie bei vorhergegangener Ausfällung des Chlors, auch das Volum der Silbernitratlösung, zieht von dieser Summe das Volum der verbrauchten Quecksilberlösung ab und multiplicirt den so erhaltenen Werth mit 0,08. Dieses Product entspricht der Cubikcentimeterzahl, welche als Correctur von dem zur Titration verbrauchten Quantum Quecksilbernitratlösung abzuziehen ist. Angenommen, 15 ccm Harnbarytmischung erforderten bei der Titration 20 ccm Quecksilberlösung, 1 ccm Salpetersäure und 7 ccm Sodalösung, so würden nur $20 - 0{,}24 = 19{,}76$ ccm Quecksilberlösung auf Harnstoff zu berechnen sein $[(15 + 8) - 20 = 3;\ 3 \times 0{,}08 = 0{,}24]$.

Das zur Ermittelung der Endreaction benutzte Natriumbicarbonat muss frei von Natriumcarbonat sein, es werde daher eventuell zuvor durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser davon befreit.

Das Liebig'sche Verfahren der Harnstoffbestimmung liefert unter Einhaltung der im Vorstehenden erörterten, meist von Pflüger angegebenen Vorsichtsmaassregeln Resultate, welche für klinische Zwecke hinreichend genau sind. Für genauere Bestimmungen fälle man den Harnstoff zunächst unter Anwendung eines Ueberschusses von Mercurinitratlösung und Neutralisation der Mischung mit Natriumcarbonat bis zur eben noch wahrnehmbaren sauren Reaction aus obiger Harnbarytmischung aus, sammle den entstandenen Niederschlag, wasche ihn mit wenig kaltem Wasser nach, suspendire denselben hierauf in Wasser und zerlege ihn mit Schwefelwasserstoff. Der überschüssige Schwefelwasserstoff werde sodann durch Durchblasen von Luft verjagt, der Flüssigkeit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zugesetzt, der Barytüberschuss durch Kohlensäure entfernt und der aus HgS und $BaCO^3$ bestehende Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat (F) ist hierauf bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur einzudampfen, bezüglich bis zum ursprünglichen Volum der Harnbarytmischung zu verdünnen und in dieser Flüssigkeit dann, wie oben erörtert ist, der Harnstoff direct durch Titration mit Mercurinitratlösung zu bestimmen.

Letzteres Verfahren kann auch dazu dienen, den Harnstoff in anderen thierischen Flüssigkeiten (Blut etc.) zu bestimmen.

In dem Verdunstungsrückstande des obigen Filtrats (F) kann der Harnstoff auch nach Heintz in der Weise bestimmt werden, dass man denselben mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und das hierdurch gebildete Ammoniak dann maassanalytisch ermittelt.

---

*) Bei Anwendung von 20 ccm Harnbarytmischung für je 2 ccm Quecksilberlösung, die mehr als 40 ccm zur Titration verbraucht waren, 1 ccm Wasser.

Nach Bunsen wird der Harnstoff direct im Harne oder besser in obigem Filtrate (F) oder in dem zuvor mit Phosphowolframsäure ausgefälltem Harne (s. unten) durch Versetzen desselben mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung, vier- bis fünfstündiges Erhitzen des Filtrates im zugeschmolzenen Rohre auf 220° C. und Wägen des hierdurch gebildeten Baryumcarbonats bestimmt. Nach Knop und Hüfner wird der Harnstoff des Harns mit alkalischer Natriumhypobromitlösung zersetzt und der entwickelte Stickstoff dem Volum nach gemessen. Letztere Methode ist jedoch ebenfalls mit verschiedenen Fehlerquellen behaftet.

Nach dem von Pflüger und Bleibtreu ausgearbeiteten Harnstoffbestimmungsverfahren versetzt man 2 ccm Harn mit 2 ccm salzsäurehaltiger Phosphowolframsäurelösung (1 Vol. Salzsäure von 25 Proc., 9 Vol. Phosphowolframsäurelösung 1 : 10 bereitet, siehe I. anorgan. Theil, S. 887), lässt absetzen und prüft eine Probe der filtrirten Flüssigkeit, ob dieselbe auf weiteren Zusatz von Phosphowolframsäurelösung (3 Tropfen auf 1 ccm Filtrat) 2 Minuten lang klar bleibt. Ist dies der Fall, so war die Menge der angewendeten Phosphowolframsäure zur Ausfällung der Harnsäure etc. genügend, trübt sich dagegen diese Probe, so vermischt man 2 ccm Harn mit 3 ccm Phosphowolframsäurelösung und prüft wie vorher. Hierauf vermischt man 100 ccm Harn mit dem zuvor ermittelten, zur Ausfällung genügenden Volum Phosphowolframsäurelösung, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und verreibt das Filtrat in einem Mörser mit soviel Kalkhydratpulver, bis die Mischung deutlich alkalisch reagirt. Alsdann lässt man das Gemisch so lange bedeckt stehen, bis die blaue Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Von der abermals filtrirten Flüssigkeit verwendet man 30 ccm oder soviel, als 10 ccm des zu untersuchenden Harns entsprechen *), nach c) (s. S. 756) zur Bestimmung des präformirten Ammoniaks. Die gleiche Menge Filtrat wird zur Ueberführung des Harnstoffs in Ammoniak 6 bis 8 Stunden lang mit 300 bis 400 ccm Natronlauge von 1,3 specif. Gewicht gekocht, die entweichenden Dämpfe in vorgelegter, genau abgemessener Normal-Salzsäure aufgefangen (s. S. 14) und der Ueberschuss davon schliesslich mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge zurücktitrirt. Von der auf diese Weise gefundenen Ammoniakmenge ist die nach c) ermittelte abzuziehen und die Differenz dann auf Harnstoff (entsprechend 10 ccm Harn) zu berechnen.

Die Schätzung des Harnstoffgehaltes eines eiweiss- und zuckerfreien Harns nach dem specifischen Gewichte ist eine wenig verlässliche. Ein specif. Gewicht von 1,010 entspricht etwa 1 Proc., von 1,015 etwa 1,5 Proc., von 1,020 etwas mehr als 2 Proc. Harnstoff. Ueber 1,020 steigt der Harnstoffgehalt rascher als das specifische Gewicht, so dass ein Harn von 1,030 specif. Gewicht mehr als 4 Proc., Fieberharn, von mehr als 1,020 specif. Gewicht 3 bis 4 Proc. Harnstoff entten kann.

l) Gesammtstickstoff. Zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harne dampfe man 10 ccm davon, nach vorhergegangener starker Ansäuerung mit Schwefelsäure, in einem Rundkölbchen bis auf ein sehr kleines Volum ein und bestimme in dem Verdampfungsrückstande den Stickstoff nach Kjeldahl (siehe S. 13) unter Anwendung von 20 ccm Schwefelsäuregemisch. Die Menge des organischen Stickstoffs ergiebt sich aus der Differenz von dem Gesammtstickstoff und dem nach c) (S. 756) bestimmten Ammoniakstickstoff.

Ueber die Bestimmung des Kreatinins im Harne siehe S. 738; über die Bestimmung des Acetons siehe S. 182, des Traubenzuckers, des

*) Die durch den Zusatz des Kalkhydrats bedingte Volumveränderung kann hierbei vernachlässigt werden.

Albumins etc. siehe dort; über die Bestimmung von Kaliumchlorat im Harn siehe I. anorgan. Theil, S. 541.

Schema eines Berichtes über eine ausgeführte Harnanalyse.

Harnmenge [a) von 24 Stunden. b) zur Untersuchung übergeben]:

Farbe:
Durchsichtigkeit:
Reaction:
Geruch:
Specifisches Gewicht:
Phenolmenge (Verhalten gegen Millon'sches Reagens):
Eiweiss:
Zucker:
Aceton, Acetessigsäure:
Sediment:

In besonderen Fällen ist noch eine Angabe über Prüfung auf Indican, Gallenbestandtheile, Blut etc. zu machen. Bei quantitativen Bestimmungen sind an Obiges noch die ermittelten Daten in Procenten anzureihen, z. B. die Menge des Harnstoffs, der Harnsäure, des Ammoniaks, des Chlors, der Phosphorsäure, der Schwefelsäure etc.

Harnsedimente.

Als Harnsedimente bezeichnet man verschiedene in Wasser schwer- oder unlösliche Stoffe, welche zum Theil direct mit dem Harne entleert, zum Theil beim Erkalten, zum Theil auch erst bei längerem oder kürzerem Stehen gebildet und allmälig aus dem Harne als ein Bodensatz abgeschieden werden. Die aus dem Harne sich absetzenden Niederschläge sind ihrer Natur nach theils organisirt, theils nicht organisirt.

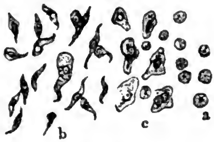
Von organisirten Substanzen finden sich in dem Harne besonders pathologische Gewebebestandtheile, wie Schleim, Epithelien, Harncylinder, Blut, Eiter etc., ferner Pilze und andere niedere Organismen. Die nicht organisirten Harnsedimente setzen sich zusammen aus Harnsäure, harnsauren Salzen, Calciumphosphat, Calciumoxalat und Ammonium-Magnesiumphosphat; seltener enthalten sie Cystin, Xanthin, Leucin und Tyrosin. Die gelbe, rothe (vergl. S. 753) oder braune Farbe, welche die Harnsedimente häufig besitzen, ist chemisch vorläufig noch nicht näher charakterisirt worden.

Zur Untersuchung eines Harnsedimentes ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob dasselbe in frisch gelassenem Harne entstanden ist, oder ob es erst nach längerem Stehen, vielleicht in Folge einer Zersetzung des betreffenden Harns, gebildet wurde. Auch die Ermittelung der Reaction des fraglichen Harns ist hierbei von Wichtigkeit, da einige Sedimente sich nur bei saurer, andere dagegen bei alkalischer Reaction bilden können. Zur weiteren Prüfung lasse man das Sediment in einem wohl verschlossenen Gefässe (Kelch- oder Champagnerglase) absetzen, oder schleudere es in einem weiten Reagenscylinder mit einer Centrifuge (siehe Milch) aus, giesse den überstehenden klaren Harn möglichst ab und untersuche dann zunächst einen Tropfen des suspendirten Bodensatzes unter dem Mikroskope. Dieses Absetzen erfolgt um so schneller, je gröber und specifisch schwerer jene suspendirten Stoffe sind, und umgekehrt. Die durch schleimartige Stoffe verursachten sogenannten Harntrübungen setzen sich

daher nur sehr langsam zu Boden, wogegen der aus feineren oder gröberen, häufig schon für das unbewaffnete Auge sichtbaren Körnchen bestehende sogenannte **Harnsand** oder **Harngries** sich sehr schnell abscheidet.

Schleim und Epithelien. Jeder normale Harn enthält kleine Mengen von Schleim, welcher von dem Harnwege und der Blase abgesondert wird, und sich in der Ruhe als wolkenartig erscheinende Flocken abscheidet. Die schleimigen Sedimente eines normalen Harns erscheinen unter dem Mikroskope, namentlich nach Zusatz von etwas verdünnter Jodjodkaliumlösung oder von Fuchsinlösung, als runde, granulirte, mehr oder minder zusammenhängende Körperchen (Fig. 54), denen einzelne, verschieden geformte, kernhaltige Epithelialzellen der Harnwege etc. beigemengt sind. Bei allen catarrhalischen Entzündungen der Harnwege nimmt die Schleimabsonderung stark zu, und es enthält alsdann die aus dem Harne sich absetzende Schleimwolke meist wohl erhaltene Epithelialplatten. Die Epithelien zeigen nach Neubauer drei verschiedene Formen: a) runde, kugelige, mit deutlichem Kerne versehene Zellen, die den Harncanälchen der Niere und den tieferen Lagen der Schleimhaut der Nierenbecken entstammen (Fig. 53 a); b) conische und geschwänzte, dem Nierenbecken entstammende Zellen (Fig. 53 b); c) plattenförmige, unregelmässig gestaltete, mit fast centralem Kerne versehene Zellen, die aus der Harnblase oder der Vagina herrühren (Fig. 53 c).

Fig. 53.



Epithelien.

Bestehen die aus dem Harne ausgeschiedenen Flocken nur aus Schleim, so ist das Filtrat frei von Eiweiss, sind den Flocken dagegen Eiter- oder Blutkörperchen beigemengt, so ist der davon abfiltrirte Harn stets eiweisshaltig.

Der in dem Harne gelöste Schleim — das Harnmucin — scheidet sich beim Beginn der sauren Harngährung oder nach Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure als flockiges Gerinnsel ab. Der in jedem normalen Harne vorkommende, dem echten Mucin und dem Nucleoalbumin (siehe dort) ähnliche Schleimstoff — das Harnmucin — unterscheidet sich von dem nur im pathologischen Harne befindlichen Eiweiss durch die Unlöslichkeit in überschüssiger Essigsäure und die Löslichkeit der zunächst abgeschiedenen Flocken in Salpetersäure und in anderen, im Ueberschusse zugesetzten Mineralsäuren. Durch Kochen wird die Lösung des Mucins nicht getrübt oder coagulirt, wohl aber auf Zusatz von Alkohol; in den sauren Mucinlösungen bewirkt Ferrocyankalium weder Trübung noch Fällung (weitere Unterschiede vom Eiweiss).

Harn- oder Nierencylinder finden sich in den Harnsedimenten nur bei Erkrankungen der Niere. Dieselben werden nach dem Absetzen des be-

Fig. 54.



Schleimgerinnsel. Harncylinder.

treffenden Harns, am besten in Gefässen, die nach unten zu spitz zulaufen, mittelst des Mikroskopes an ihrer eigenthümlichen cylinder- oder schlauchförmigen Gestalt erkannt. Die vorstehenden Abbildungen (nach O. Funke) mögen die verschiedenen Formen illustriren, in denen die Harn- oder Nierencylinder in den Harnsedimenten auftreten. Man hüte sich, dieselben zu verwechseln mit Schleimgerinnsel (Fig. 54 a. v. S.), die sich zuweilen in saurem Harne finden — sogenannten falschen Harncylindern —. In letzteren findet sich meist amorphes harnsaures Natrium, zuweilen auch Harnsäure und Calciumoxalat (siehe S. 445) eingelagert.

In der Regel ist der Harn, in welchem Harncylinder vorkommen, eiweisshaltig, ferner sind diese Sedimente häufig begleitet von Eiter, Blut, Fetttröpfchen etc.

Eiter. Die im sauer reagirenden Harne pathologisch vorkommenden Eiterkörperchen setzen sich in der Ruhe schnell zu Boden und können alsdann, nachdem der darüberstehende Harn möglichst durch Decantiren davon getrennt ist, leicht der mikroskopischen Prüfung unterworfen werden. Die Eiterkörperchen erscheinen unter dem Mikroskope als blasse, runde, granulirte, meist mit einem deutlich erkennbaren, bald einfachen, bald verschieden gespaltenen und geformten Kerne versehene Zellen (Fig. 55 a). Die Kerne treten besonders hervor, wenn man unter dem Mikroskope einen Tropfen Essigsäure zufliessen lässt (Fig. 55 b). Eiterhaltiger Harn zeigt nach der Filtration stets Eiweissreaction. Vom Schleim. der in den mikroskopischen Formen bisweilen eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Eiter zeigt, unterscheidet sich letzterer durch sein Verhalten gegen Kalihydrat. Uebergiesst man das fragliche, durch Absetzenlassen erhaltene Sediment mit starker Kalilauge oder fügt ein Stückchen festes Aetzkali zu, so verwandelt sich der Eiter in eine gallertartige, schleimige, fest an den Gefässwandungen haftende Masse, die unter dem Mikroskope keine Eiterkörperchen mehr erkennen lässt; Schleim löst sich bei der gleichen Behandlung zu einer dünnen, flockigen Flüssigkeit auf (Donné'sche Eiterprobe).

Fig. 55.

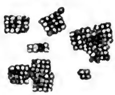


Eiter.

Im alkalischen Harne, z. B. bei Blasencatarrh etc., wird der Eiter ebenfalls in eine schleimige, gallertartige Masse verwandelt.

Pilze und Infusorien finden sich in jedem Harne, der einige Zeit bei Luftzutritt gestanden hat. Zuweilen (z. B. bei Blasencatarrh), namentlich bei verschiedenen Infectionskrankheiten, kommen auch Pilze (pathogene) im frischen Harne, hier durch Vermittelung der Niere, vor. Diese Organismen sind meist sehr klein und ist daher zu ihrer mikroskopischen Untersuchung starke Vergrösserung und eine gewisse Uebung erforderlich. Von den Spaltpilzen ist besonders häufig der *Micrococcus ureae*, welcher früher oder später aus der Luft in jeden Harn gelangt und hier, im Verein mit anderen Bacterien, den Zerfall des Harnstoffs in CO^2 und NH^3, die alkalische Harngährung, einleitet. Derselbe bildet ausserordentlich kleine, meist aus zwei Gliedern bestehende kurze Stäbchen, die sich nach einigen Tagen in Häufchen kleiner, glänzender Körperchen verwandeln, welche in eine schleimige Substanz eingebettet sind (Zoogloeahaufen). Von den Sprosspilzen kommen im sauren Harne zuweilen der Hefe ähnliche Zellen vor. Alter diabetischer Harn enthält bisweilen Hefezellen in Form von

Fig. 56.



Harnsarcinen.

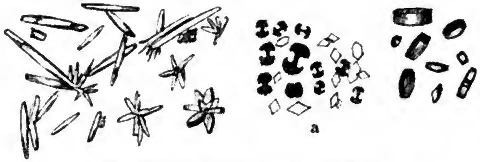
ovalen oder rundlichen, bisweilen rosenkranzartigen Gebilden. Seltener finden sich Pilzmycele in Gestalt von einfachen oder verästelten Fäden.

Die im Harne bisweilen beobachteten Sarcinen bilden würfelförmige, etwas abgerundete Gebilde, die aus 4, 8, 16 und mehr Zellen bestehen (Fig. 56).

Ueber den Nachweis des Blutes im Harne siehe dort.

Harnsäure. Die Harnsäure findet sich als Sediment nur in stark saurem Harne, meist begleitet von harnsauren Salzen — Uraten —. Ihre krystallinische Beschaffenheit lässt sich gewöhnlich schon mit blossem Auge erkennen. Sie erscheint unter dem Mikroskope in gelben, röthlichen oder

Fig. 57.



Verschiedene Formen der Harnsäure.

braunen vierseitigen Tafeln oder sechsseitigen rhombischen Prismen. In Folge Abrundung der stumpfen Winkel erscheinen die Harnsäurekrystalle auch häufig in spindel-, wetzstein- und fassförmigen Gebilden. Auch die sogenannten Dumbbell-Formen der Harnsäure (a in Fig. 57) kommen bisweilen in den Harnsedimenten vor. Zur chemischen Erkennung der Harnsäure dient die Murexidreaction (siehe S. 743).

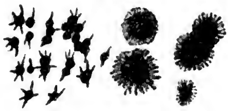
Harnsaure Salze, Urate. Die sauren harnsauren Salze des Natriums (Fig. 58), Kaliums und Ammoniums (Fig. 59), seltener des Calciums und

Fig. 58.



Harnsaures Natrium aus einem Harnsedimente.

Fig. 59.



Harnsaures Ammonium aus einem Harnsedimente.[1])

Magnesiums, treten in den Sedimenten in Gestalt von mehr oder minder gefärbten amorphen Massen oder krystallinischen Kugeln oder Knollen auf. Das im alkalischen Harne befindliche Ammoniumurat bildet stechapfelartige Kugeln. Beim Erwärmen lösen sich die Urate zum Unterschiede von der Harnsäure leicht auf. Fügt man zu dem betreffenden, urathaltigen Sedimente auf dem Objectglase einen Tropfen Salzsäure und lässt damit 15 bis 30 Minuten stehen, so haben sich nach dieser Zeit die charakteristischen Formen der Harnsäure, besonders tafel- und wetzsteinförmige Krystalle (siehe Fig. 57), abgeschieden. Chemisch können die Urate leicht durch die Murexidreaction erkannt werden.

Calciumphospat: $Ca^3(PO^4)^2$, scheidet sich aus schwach saurem, neutralem und aus alkalischem Harne als amorphe oder undeutlich krystallinische

Massen ab. Aus schwach sauer reagirendem Harne scheidet sich das Calciumphosphat besonders beim Erwärmen in Gestalt von weisslichen Flocken ab. Dasselbe löst sich in Essigsäure und liefert mit Ammoniummolybdatlösung die Phosphorsäurereaction (vergl. I. anorgan. Theil).

Aus stark sauer reagirendem Harne scheiden sich bisweilen nadelförmige Krystalle von Zweibasisch-Calciumphosphat: $Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O$, ab.

Ueber das Calciumoxalat siehe S. 445, über das Cystin, welches sich in Spuren in jedem Harne findet, siehe S. 389.

Ammonium-Magnesiumphosphat: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$ (sogenanntes Tripelphosphat), kommt nur im alkalischen Harne vor, und zwar in Gestalt von farblosen, stark lichtbrechenden, rhombischen Krystallen, die mit der Form der Sargdeckel grosse Aehnlichkeit haben (Fig. 60). Magnesiumphosphat: $Mg^3(PO^4)^2 + xH^2O$, findet sich sehr selten nur in alkalischen Harnen, in rhombischen Tafeln, die kein oder doch nur sehr wenig Ammoniak enthalten.

Xanthin ist nur ausserordentlich selten im Harne beobachtet. Es bildet wetzsteinartige, mikroskopische Krystalle.

Leucin: $C^6H^{11}(NH^2)O^2$, tritt neben Tyrosin im Harn besonders bei acuter Leberatrophie und acuter Phosphorvergiftung auf. Es findet sich nur dann als Sediment, wenn es in grösserer Menge vorhanden ist, im anderen Falle bleibt es in Lösung. Das Leucin der Harnsedimente, ebenso das im Harne gelöste Leucin — nach dem Verdunsten auf dem Objectglase — bildet rundliche, meist gelbliche, concentrisch gestreifte, hier und da mit feinen Spitzen besetzte, dem harnsauren Ammonium ähnliche Kugeln. Häufig erinnert die Form an kugelige Fetttröpfchen, von denen sich das Leucin jedoch durch die Unlöslichkeit in Aether und die Löslichkeit in Ammoniak und verdünnter Kalilauge unterscheidet.

Fig. 60.



Ammonium-Magnesiumphosphat.

Tyrosin: $C^9H^{11}NO^3$, findet sich neben Leucin im Harne bei acuter Leberatrophie. In dem grünlichgelb gefärbten Sedimente ist es in nadelförmigen Krystallen enthalten, die zu Büscheln, Sternen, Kugeln oder Garben gruppirt sind. In Ammoniak ist dasselbe löslich; seine heisse wässerige Lösung wird durch einige Tropfen einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat schön rosenroth bis purpurroth gefärbt; allmälig scheidet sich aus dieser rothen Lösung ein rother Niederschlag ab.

Da Leucin und Tyrosin gewöhnlich gemeinsam im pathologischen Harne vorkommen, so kann aus der Gegenwart des letzteren meist auch auf die Anwesenheit des ersteren geschlossen werden. Um Tyrosin im Harne nachzuweisen, koche man eine Probe davon einige Minuten lang mit etwas Salzsäure und schüttle das erkaltete Liquidum zur Entfernung der Phenole etc. wiederholt mit Aether aus. Die wässerige, durch Erwärmen von gelöstem Aether befreite Flüssigkeit werde hierauf mit etwas Millon'schem Reagens versetzt und gekocht. Bei Gegenwart von Tyrosin tritt eine Rothfärbung der Flüssigkeit ein.

Die chemische Prüfung der Harnsedimente ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die der Harnconcretionen.

Harnconcretionen.

Als Harnconcretionen oder Harnconcremente bezeichnet man Ablagerungen fester Stoffe aus dem Harne innerhalb der Harnwege, der Harn-

blase, des Harnleiters, der Harnröhre und der Nieren. Je nach der Grösse dieser Ablagerungen unterscheidet man Harnsand oder Harngries (bis etwa zur Stecknadelknopfgrösse) und Harnsteine (bis zur Grösse einer Wallnuss); je nach dem Orte der Bildung Blasensteine und Nierensteine.

Die chemischen Bestandtheile der Harnconcretionen sind im Allgemeinen dieselben wie die der Harnsedimente, nämlich Harnsäure und harnsaure Salze, Xanthin, Cystin, Proteïnsubstanzen (Schleim, Faserstoff), Urostealith, oxalsaures, kohlensaures, phosphorsaures Calcium und Ammonium-Magnesiumphosphat. Manche Harnconcretionen setzen sich nur aus einem der obigen Stoffe zusammen, andere bestehen aus Gemischen von mehreren derselben und wieder andere enthalten verschiedene Bestandtheile schichtenweise über einander gelagert. Der Kern dieser geschichteten Harnconcretionen, der häufig über die Entstehung derselben Aufschluss giebt, besteht in den meisten Fällen aus Harnsäure, seltener aus Erdphosphaten und aus Calciumoxalat.

Die aus Harnsäure bestehenden Harnconcretionen sind die häufigsten; ihre Grösse kann eine sehr beträchtliche sein. Sie haben eine ziemliche Härte, meist glatte Oberfläche und sind meist gelb, röthlich oder rothbraun gefärbt. Ihr Bruch ist ein krystallinischer. Sie verbrennen unter Entwickelung von Blausäuregeruch.

Harnsteine aus reinem harnsauren Ammonium sind sehr selten, meist bestehen sie aus einem Gemenge von Harnsäure und harnsaurem Ammonium. Sie sind meist nur klein und mehr oder minder von erdiger Beschaffenheit.

Steine aus Xanthin sind sehr selten. Sie haben eine hellbraune Farbe, besitzen ziemliche Härte und erhalten durch Reiben Wachsglanz.

Steine aus Cystin sind ebenfalls sehr selten. Sie haben blassgelbe Farbe, glatte Oberfläche, krystallinischen, fettglänzenden Bruch und nur eine geringe Härte. Sie verbrennen mit bläulicher Flamme, unter Entwickelung eines Geruches nach SO^2.

Steine aus Proteïnsubstanzen (Schleim, Faserstoff, coagulirtem Blut) sind nur selten beobachtet. Sie sind vollständig amorph, löslich in Kalilauge, und mit leuchtender Flamme, unter Entwickelung eines Geruches nach verbranntem Horn, brennbar.

Steine aus Urostealith sind ebenfalls nur selten. Sie bestehen aus einer fettartigen, in Aether löslichen, mit Aetzalkalien verseifbaren Substanz. Im frischen Zustande sind sie weich und elastisch, getrocknet dagegen hart und spröde. Mit Wasser gekocht werden sie weich, ohne sich jedoch darin zu lösen.

Die aus Calciumoxalat bestehenden Steine sind gewöhnlich rund und von brauner Farbe. Ihre Oberfläche ist meist rauh und warzig — Maulbeersteine —. Zuweilen kommen jedoch auch kleinere, blasser gefärbte Calciumoxalatsteine mit glatter Oberfläche vor — Hanfsamensteine —. Die aus Calciumoxalat bestehenden Steine gehen beim starken Glühen unter geringer Schwärzung in alkalisch reagirendes Calciumoxyd über. Das Calciumoxalat löst sich in Salzsäure und wird durch Ammoniak wieder gefällt. Ueber die weitere Erkennung der Oxalsäure siehe S. 441 u. f.

Die aus den Carbonaten und Phosphaten des Calciums, bezüglich Magnesiums bestehenden Concremente haben eine weisslichgelbe Farbe und eine mehr oder minder erdige, kreidige, bisweilen auch poröse Beschaffenheit. Sie lösen sich in Salzsäure; Ammoniumcarbonat scheidet hieraus die betreffenden Bestandtheile als solche wieder aus.

Zur chemischen Untersuchung werden die grösseren Harnconcretionen mittelst einer feinen Säge in zwei Theile getheilt und die Schnittfläche der einen Hälfte wird so weit abgeschliffen, dass die einzelnen Schichten gut sicht-

bar werden. Von jeder Schicht schabt man alsdann mittelst eines Messers eine kleine Menge ab und unterwirft diese hierauf der weiteren Prüfung. Kleinere Concretionen werden vor der Prüfung äusserlich möglichst gereinigt und dann gepulvert. Zur weiteren Prüfung erhitzt man zunächst eine kleine Probe auf dem Platinbleche; zeigt sich keine Schwärzung, so ist nur auf anorganische Stoffe: Phosphate und Carbonate des Calciums, Ammonium-Magnesiumphosphat (durch Entwickelung von Ammoniak schon kenntlich) und auf Calciumoxalat zu prüfen; verbrennt die Masse vollständig oder bis auf einen sehr unbedeutenden Rückstand, so kann sie aus Harnsäure, harnsauren Salzen, Xanthin, Cystin, Proteïnsubstanzen, Urostealith bestehen. Gemenge aus organischen und anorganischen Bestandtheilen verkohlen unter Zurücklassung eines grösseren oder geringeren unverbrennlichen Rückstandes.

Die Untersuchung der nur aus anorganischen Stoffen und aus Calciumoxalat bestehenden Concretionen geschieht in der gewöhnlichen qualitativen Weise. Die Prüfung der aus organischen und aus Gemengen von organischen und anorganischen Substanzen zusammengesetzten Concretionen geschieht nach Hoppe-Seyler am einfachsten in folgender Weise:

Die fein zerriebene Substanz wird mit heissem Wasser wiederholt extrahirt und die erzielte Lösung (A) von dem Ungelösten (B) abfiltrirt. Die Lösung (A) kann enthalten harnsaure Salze, Spuren von Harnsäure, etwas Calciumsulfat und etwas Ammonium-Magnesiumphosphat. Diese von Wasser gelösten Stoffe scheiden sich grösstentheils beim Erkalten des etwas eingedampften Auszuges wieder aus. Letzterer werde alsdann, ohne ihn zuvor zu filtriren, mit Salzsäure stark angesäuert und 12 bis 24 Stunden bei Seite gestellt. Das hierdurch Abgeschiedene ist mittelst des Mikroskopes und mittelst der Murexidprobe auf Harnsäure zu prüfen; das Filtrat davon ist dagegen auf Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium und Schwefelsäure zu untersuchen.

Der in Wasser unlösliche Antheil des zu prüfenden Steines (B) wird mit Salzsäure übergossen; auf etwaige Kohlensäureentwickelung ist hierbei zu achten. Es gehen hierdurch in Lösung und sind in dem Filtrate auf dem gewöhnlichen qualitativen Wege nachzuweisen: Ammonium, Calcium, Magnesium, Eisen, Phosphorsäure, Oxalsäure, Cystin (vergl. S. 389) und Spuren von Eiweisskörpern. Ungelöst bleiben hierbei: Harnsäure, Xanthin (vergl. S. 742 u. 746), Schleim, Proteïnsubstanzen, Urostealith (siehe oben). Xanthin und Harnsäure sind eventuell durch erwärmte Salzsäure zu trennen und durch die bezüglichen Reactionen zu kennzeichnen (siehe S. 743 u. 747).

---

s. Kohlehydrate.

(Kohlenhydrate, Kohlenstoffhydrate.)

Als Kohlehydrate bezeichnet man eine Gruppe organischer Verbindungen, welche entweder sechs Atome oder ein ganzzahliges Vielfaches von sechs Atomen Kohlenstoff enthalten, und in denen das Verhältniss der vorhandenen Wasserstoffatome zu den Sauerstoffatomen dasselbe ist wie im Wasser. Ihre Zusammensetzung entspricht daher der allgemeinen Formel $C^x H^{2n} O^n$ oder $C^x(H^2O)^n$.

Die Kohlehydrate kommen hauptsächlich im Pflanzenreiche vor, doch finden sich auch einige im Thierkörper. Sie gehören zu den physiologisch wichtigsten Körpern, indem sie einestheils den hauptsächlichsten Bestandtheil der organischen Stoffe des Pflanzenorganismus ausmachen, anderentheils sie in der Mehrzahl als Nahrungsmittel für Menschen und Thiere von hohem Werthe sind. Ihre Darstellung und weitere Verarbeitung bildet die Aufgabe grossartig entwickelter Industriezweige.

Die Kohlehydrate sind feste, theils krystallisirte, theils amorphe, theils histologisch organisirte Körper. Die in Wasser löslichen Verbindungen sind grösstentheils optisch activ; sie lenken den polarisirten Lichtstrahl bald nach rechts, bald nach links ab. In Folge ihrer Nichtflüchtigkeit zerfallen sie bei stärkerem Erhitzen und bei der trockenen Destillation unter Abscheidung von Kohle in Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst sie, zum Theil unter Bildung von Sulfosäuren, auf; bei längerer Berührung, besonders in der Wärme, findet Verkohlung statt. Verdünnte Schwefelsäure führt bei längerem Kochen die Kohlehydrate in Traubenzucker oder andere dem Traubenzucker nahestehende Zuckerarten über; gleichzeitig werden hierbei Lävulinsäure: $C^5H^8O^3$, und Furfurol: $C^5H^4O^2$, in grösserer oder geringerer Menge gebildet. Concentrirte Salpetersäure bildet mehr oder minder explosive Nitrate, die gewöhnlich, fälschlicher Weise, als Nitroverbindungen bezeichnet werden. Verdünnte Salpetersäure wirkt oxydirend auf die Kohlehydrate ein; je nach der Natur derselben entstehen hierbei als Oxydationsproducte Zuckersäure, Schleimsäure, Weinsäure, Traubensäure und als Endproduct besonders Oxalsäure. Letztere Säure wird auch in reichlicher Menge gebildet, wenn man die Kohlehydrate mit Aetzkali erhitzt.

Obschon bisher nur wenige Vertreter der natürlich vorkommenden Kohlehydrate synthetisch dargestellt sind (vergl. Zuckerarten), so fehlt es doch nicht an Anhaltspunkten, welche die Kohlehydrate als Abkömmlinge der sechsatomigen Alkohole $C^6H^8(OH)^6$ charakterisiren. Einige Kohlehydrate besitzen gleichzeitig den Charakter eines Aldehyds, andere den eines Ketons. Unter sich stehen sie in innigem Zusammenhange, indem sie sämmtlich, wie bereits erwähnt, durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker oder dem Traubenzucker verwandte Zuckerarten übergeführt werden. Da andererseits der Traubenzucker und noch leichter der Fruchtzucker durch nascirenden Wasserstoff in Mannit: $C^6H^8(OH)^6$, die Lactose unter den gleichen Bedingungen in Dulcit: $C^6H^8(OH)^6$, verwandelt, umgekehrt der Mannit durch vorsichtige Oxydation in linksdrehende Lävulose: $C^6H^{12}O^6$, und in rechtsdrehende Mannose: $C^6H^{12}O^6$, übergeführt wird, so muss wenigstens ein Theil der Kohlehydrate zu diesen sechsatomigen Alkoholen in naher Beziehung stehen.

Ihrer chemischen Zusammensetzung nach zerfallen die Kohlehydrate in vier Gruppen: 1. die Gruppe des Traubenzuckers: $C^6H^{12}O^6$; 2. die Gruppe des Rohrzuckers: $C^{12}H^{22}O^{11}$; 3. die Gruppe der Melitose:

$C^{18}H^{32}O^{16}$, und 4. die Gruppe der Cellulose: $C^6H^{10}O^5$. Zu diesen Gruppen zählen:

Erste Gruppe: $C^6H^{12}O^6$	Zweite Gruppe: $C^{12}H^{22}O^{11}$	Dritte Gruppe: $C^{18}H^{32}O^{16}$	Vierte Gruppe: $C^6H^{10}O^5$
+ Traubenzucker*,	+ Rohrzucker,	+ Melitose,	Cellulose,
+ Mannose*,	+ Milchzucker,	+ Melizitose,	Tunicin,
— Fruchtzucker*,	+ Maltose,	+ Stachyose.	+ Stärke,
+ Galactose*,	+ Isomaltose,		+ Dextrin,
— Sorbin,	+ Mycose oder Trehalose,		— Gummi,
+ Gulose*,	O Agavose,		— Inulin,
Talose.	— Cyclamose.		O Lävulin,
			— Amylan,
			± Galactan,
			— Sinistrin,
			+ Lactosin,
			O Lichenin,
			+ Glycogen,
			Paraamylum etc.

Die Vorzeichen + (rechts), — (links), O (inactiv) drücken das optische Verhalten aus. Die mit * versehenen Kohlehydrate sind auch in einer entgegengesetzt drehenden und in einer inactiven [+,—] Modification bekannt.

Die der Traubenzuckergruppe $C^6H^{12}O^6$ angehörenden Kohlehydrate sind als Aldehyde und Ketone der sechsatomigen Alkohole $C^6H^8(OH)^6$ anzusprechen, gebildet durch Umwandlung einer Gruppe $CH^2.OH$ in COH, oder einer Gruppe $CH.OH$ in CO. Sie enthalten noch fünf Hydroxyle, tragen somit den Charakter fünfatomiger Alkohole. Dieselben werden durch nascirenden Wasserstoff, in Folge Ueberführung der Aldehydgruppe: COH, in die primäre Alkoholgruppe: $CH^2.OH$, oder der Carbonylgruppe: CO, in die secundäre Alkoholgruppe: $CH.OH$, in sechsatomige Alkohole: $C^6H^8(OH)^6$, verwandelt.

Die der Rohrzuckergruppe $C^{12}H^{22}O^{11}$ angehörenden Kohlehydrate sind als anhydridartige Verbindungen der der Traubenzuckergruppe angehörenden Zuckerarten zu betrachten, entstanden durch Vereinigung zweier Molecüle $C^6H^{12}O^6$ unter Austritt eines Molecüls H^2O. Sie enthalten acht Hydroxylgruppen, tragen somit den Charakter achtatomiger Alkohole.

Die Kohlehydrate der Melitosegruppe: $C^{18}H^{32}O^{16}$, fungiren als elfatomige Alkohole. Sie sind anzusehen als eine Verbindung gleicher Molecüle der Zuckerarten $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^6H^{12}O^6$, unter Austritt eines Molecüls Wasser.

Die der Cellulosegruppe angehörenden Verbindungen haben die empirische Formel $C^6H^{10}O^5$ oder richtiger $(C^6H^{10}O^5)^n$. Ihrer Constitu-

tion nach sind dieselben, obschon sie meist den Charakter dreiatomiger Alkohole tragen, bisher wenig bekannt. Man kann sie entstanden denken durch Austritt eines Moleculs Wasser aus den Verbindungen der Melitose-, Rohrzucker- oder der Traubenzuckergruppe.

Die den Formeln $C^6H^{10}O^5$, $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^{18}H^{32}O^{16}$ entsprechenden Kohlehydrate können somit als die Anhydride der nach der Formel $C^6H^{12}O^6$ zusammengesetzten Körper angesehen werden. Ist es auch bisher noch nicht mit Sicherheit gelungen, Verbindungen der Formel $C^6H^{12}O^6$ durch Wasserentziehung in jene Anhydride zu verwandeln, so gehen letztere doch umgekehrt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Fermenten, durch Aufnahme von Wasser (hydrolytische Spaltung oder Hydrolyse), leicht in Kohlehydrate der Formel $C^6H^{12}O^6$ über:

$$C^{18}H^{32}O^{16} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{12}H^{22}O^{11}$$
$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6$$
$$C^6H^{10}O^5 + H^2O = C^6H^{12}O^6.$$

Die Kohlehydrate kennzeichnen sich durch die folgenden Reactionen:

1. Erhitzt man ein Kohlehydrat in einem Reagensglase bis zur eintretenden Verkohlung, so findet sich unter den Zersetzungsproducten Furfurol: $C^5H^4O^2$. Senkt man daher in das Reagensglas ein Papier, welches mit einer mit etwas Alkohol versetzten Lösung aus Xylidin in Eisessig (1 : 1) imprägnirt ist, so färbt sich letzteres intensiv roth — Furfurolreaction —.

2. Beim Kochen der Kohlehydrate mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird Lävulinsäure: $C^5H^8O^3$ (siehe Rohrzucker), gebildet; in dem Destillat ist Furfurol: $C^5H^4O^2$, enthalten. Zum Nachweis des letzteren schüttelt man das Destillat wiederholt mit Chloroform aus, lässt dieses freiwillig bis auf ein sehr kleines Volum verdunsten, nimmt den Rückstand mit etwas starkem Alkohol auf, fügt einige Tropfen farblosen Anilins und endlich drei Tropfen Salzsäure zu: eintretende Rothfärbung —. Die Pentosen (siehe S. 262) liefern unter den gleichen Bedingungen zwar Furfurol, jedoch keine Lävulinsäure.

3. Uebergiesst man eine sehr geringe Menge eines Kohlehydrats (z. B. 0,01 g Filtrirpapier) mit 1 ccm Wasser, fügt zwei Tropfen einer alkoholischen α-Naphtollösung von 15 bis 20 Proc. und hierauf ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure zu, so tritt eine Violettfärbung ein (Molisch). Die Pentosen (siehe S. 262) liefern dieselbe Reaction.

Nach ihren chemischen Eigenschaften kann man die Kohlehydrate eintheilen in vorstehende vier Gruppen (siehe S. 772), oder in einfache Zuckerarten, Monosaccharide (Traubenzucker etc.), spaltbare Zuckerarten, Polysaccharide (Rohrzucker etc., Melitose etc.) und nicht zuckerähnliche Polysaccharide (Cellulose etc.). Nach ihren physikalischen Eigenschaften theilt man dieselben ein in: a) Cellulose, b) Stärkearten, c) Gummiarten und d) Zuckerarten. Letztere Eintheilungsweise ist den nachstehenden Erörterungen zu Grunde gelegt.

a) Cellulose: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Die Cellulose findet sich im mehr oder minder reinen Zustande in allen Theilen der Pflanze *), indem sie den wesentlichsten Bestandtheil aller Zellwandungen ausmacht. Die die Zellmembran bildende Rohcellulose ist selten ein einheitlicher Körper, sondern, abgesehen von den Aschenbestandtheilen, meist ein Gemisch aus echter Cellulose, Hemicellulose und anderen Kohlehydraten, bezüglich den Kohlehydraten nahestehenden Körpern. Die Reincellulose dagegen ist bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften, wenigstens bei allen höheren Pflanzen derselbe Körper. Die Abweichungen, welche die Cellulose verschiedener Pflanzen und verschiedener Pflanzentheile in chemischer und physikalischer Beziehung zeigt, ist zurückzuführen einestheils auf ungleiche Aggregationszustände, in Folge verschiedener Dichtigkeit, anderentheils auf eingelagerte und übergelagerte, häufig nur sehr schwierig oder gar nicht zu entfernende, fremde Stoffe, die sogenannten incrustirenden Substanzen, das Lignin, Lignon oder Xylon: $C^{24}H^{24}O^{10}(O.CH^3)^2$. In einem solchen scheinbar veränderten Zustande befindet sich z. B. die Cellulose in der die Hauptmasse des Holzes und der holzigen Pflanzentheile ausmachenden Holzsubstanz. Obschon man dieselbe früher als einen besonderen, der Cellulose nur verwandten, kohlenstoffreicheren Körper ansah, so dürfte sie doch nichts Anderes sein als Cellulose, die sich in einem dichteren Aggregationszustande befindet und die incrustirt oder durchsetzt ist von organischen und anorganischen Stoffen, die sich nach und nach aus dem Zellsafte in fester Form ausgeschieden haben. Jedenfalls lässt sich aus jedem Holze durch Behandlung mit geeigneten Agentien, welche die incrustirenden Substanzen, das Lignin, auflösen, reine Cellulose darstellen (siehe unten). Ueber die Reactionen des ligninhaltigen Holzschliffes siehe S. 779.

Im ziemlich reinen Zustande findet sich die Cellulose in den jüngeren Pflanzentheilen, besonders in der Baumwolle, im Hollundermark, in der zubereiteten Flachsfaser, im schwedischen Filtrirpapier etc.

Nach Brown entsteht Cellulose durch Einwirkung von *Bacterium xylinum* auf Mannit, Rohrzucker und Traubenzucker.

Zur Darstellung reiner Cellulose wird am besten Baumwolle oder ungeleimtes Papier einer nach einander folgenden Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Flusssäure, Chlorwasser, dann mit verdünnten Aetzalkalien und schliesslich mit Wasser, Alkohol und Aether unterworfen.

Die Reinigung der Cellulose für die Papierfabrikation wird nach dem Zerkleinern der Lumpen (Leinen- und Baumwollenabfälle), zunächst durch Kochen mit verdünnter Sodalösung, dann durch Kochen mit Natronlauge unter

*) Ob die Pilze und andere niedere Pflanzen echte Cellulose enthalten, ist noch zweifelhaft. Nach Winterstein und nach Gilson ist die Pilzcellulose stickstoffhaltig. Nach Gilson liefert sie ähnliche Spaltungsproducte wie das Chitin (siehe dort).

Druck bewirkt. Die von Neuem, in sogenannten Holländern zerfaserte Masse wird hierauf durch Chlorgas gebleicht und endlich mit Antichlor ($Na^2S^2O^3 + 5 H^2O$) behandelt. Das als Surrogat für Lumpen angewendete Holz wird zur Herstellung des ligninhaltigen Holzschliffes, welcher zur Fabrikation geringwerthiger Papiersorten Verwendung findet, nur mechanisch zerkleinert: geschliffen —. Zur Gewinnung des Holz-Zellstoffs (Cellulose) wird zerkleinertes Holz mit Natronlauge von 1,085 specif. Gewicht 2 bis 3 Stunden lang unter einem Drucke von 6 bis 10 Atmosphären in schmiedeeisernen Kesseln erhitzt, die Holzmasse dann ausgewaschen und mit Chlorkalk gebleicht. Noch einfacher gestaltet sich die Trennung der incrustirenden Substanzen (des Lignins) von der Cellulose, die Darstellung des Holz-Zellstoffs, unter Anwendung von Calciumbisulfitlösung: Sulfitcellulose —. Zu diesem Zwecke wird von Rinde befreites Nadelholz in haselnussgrossen Stücken entweder direct mit Calciumbisulfitlauge in eisernen, innen verbleiten Cylindern durch Dampf unter einem Drucke von 4 bis 5 Atmosphären erhitzt, oder zunächst mit heissem Wasser extrahirt und dann zur Auflösung des Lignins mit Calciumbisulfitlauge behandelt. Ein besonderes Bleichen der hierbei resultirenden, ligninfreien Cellulose ist gewöhnlich nicht erforderlich.

An Stelle von Holz findet auch Stroh und Espartogras zur Papierfabrikation Verwendung.

Die sorgfältig ausgewaschene, in dem sogenannten Holländer in einen feinen Brei verwandelte Cellulose (Ganzstoff) wird zur Herstellung von Fliesspapier (eventuell nach vorheriger Extraction mit Salzsäure oder Flusssäure) in dünner Schicht gleichmässig ausgebreitet und der so, nach dem Entwässern, resultirende Cellulosefilz dann getrocknet. Zur Herstellung von Schreibpapier wird die Cellulosemasse vorher noch, meist durch Zusatz von Harzseife und Aluminiumsulfat oder Alaun, geleimt. Die Cellulosefaser bekleidet sich hierdurch mit einer Schicht von harzsaurem Aluminium. Schliesslich wird das Schreibpapier noch geglättet.

Eigenschaften. Die reine Cellulose ist ein weisser, amorpher, etwas durchscheinender Körper, der unter dem Mikroskope noch die organisirte Structur des Pflanzengewebes zeigt, woraus sie dargestellt wurde. Ihr specif. Gewicht beträgt 1,4. In Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Aetzalkalien ist sie vollkommen unlöslich. Ohne tiefer greifende Veränderung löst sich die Cellulose in einer wässerigen, concentrirten Lösung von Kupferoxydammoniak, bereitet durch Lösen von Basisch-Kupfercarbonat oder von Kupferhydroxyd in Aetzammoniak (Schweizer's Reagens). Auf Zusatz von viel Wasser, von Salzlösungen oder von Säuren scheidet sie sich aus jener Lösung chemisch unverändert in Flocken wieder ab. Von Nickeloxydulammoniak-Lösung wird Cellulose nicht gelöst (Unterschied von der Seide).

Die Cellulose ist nicht flüchtig; bei der trockenen Destillation bilden sich neben Kohle flüchtige Producte verschiedenartiger Natur (vergl. S. 177). An der Luft erhitzt, verbrennt sie mit leuchtender Flamme. Im trockenen Zustande ist die Cellulose an der Luft unveränderlich, im feuchten, namentlich unreinen Zustande, erleidet sie eine langsame Zersetzung. Fermente (Cloakenschlamm, Mageninhalt) zersetzen feuchte Cellulose unter Entwickelung von CH^4, CO^2 und wenig Wasserstoff.

Schwefelsäure wirkt je nach der Concentration und je nach der Dauer der Berührung verschieden auf Cellulose ein. Wird Cellulose mit kalter concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so quillt sie in Folge der Bildung eines stärkeartigen Körpers — Amyloid, Hydrocellulose — zu einer kleisterartigen Masse auf. Giesst man, sobald Alles in einen gleichförmigen Kleister verwandelt ist, die Masse in viel Wasser, so scheiden sich farblose Flocken eines nach der Formel $2C^6H^{10}O^5 + H^2O$ zusammengesetzten Körpers ab, welcher durch Jodlösung blau gefärbt wird. Man hat diesen Körper daher als Amyloid bezeichnet. Auf der oberflächlichen Bildung von Amyloid beruht die Herstellung des Pergamentpapieres.

Zur Darstellung des Pergamentpapieres oder des vegetabilischen Pergaments, Pergamentans oder Papyrins wird Papier 5 bis 20 Secunden lang in ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure (1000 g) und $^1/_4$ Vol. Wasser (125 g) eingetaucht, darauf sofort wiederholt mit viel Wasser und schliesslich mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit gewaschen. Durch die kurze Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure wird das Papier an der Oberfläche in kleisterartiges Amyloid verwandelt, welches die Poren des Papiers verklebt und ihm hierdurch eine grössere Festigkeit, Dichtigkeit und Widerstandsfähigkeit verleiht.

Das Pergamentpapier ist somit eine mit Amyloid durchsetzte Cellulose. In Wasser gelegt, wird es weich und durchscheinend, ohne dabei aufzuquellen oder an Festigkeit zu verlieren. Wegen dieser Eigenschaft findet es an Stelle thierischer Blase vielfache praktische Verwendung.

Bei längerem Verweilen in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Cellulose allmälig vollständig auf, unter Bildung von Dextrin, bezüglich von Dextrinsulfosäure, welche beim Kochen der zuvor mit Wasser verdünnten sauren Flüssigkeit schliesslich in Traubenzucker übergeht. Letztere Verbindung entsteht ebenfalls, wenn Cellulose längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Hemicellulose liefert unter diesen Bedingungen Rechts-Mannose.

Starke Salpetersäure führt bei kurzer Dauer der Einwirkung die Cellulose in Cellulose-Nitrate oder sogenannte Nitrocellulosen über, indem hierbei ein oder mehrere Hydroxylwasserstoffatome durch NO^2 ersetzt werden. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser zur Gruppe der zusammengesetzten Aether gehörenden Verbindungen ist eine verschiedene, je nach der Concentration der Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, welche während derselben obwaltet (siehe unten). Als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose resultirt Oxalsäure. Durch eine Lösung von 0,8 Thln. Kaliumchlorat in 12 Thln. Salpetersäure von 1,10 specif. Gewicht (Schulze'sches Reagens) wird Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, dagegen werden die incrustirenden Substanzen allmälig gelöst.

In rauchender Salzsäure löst sich die Cellulose allmälig auf.

Chlorzinklösung vom specif. Gewicht 1,44 verändert reine Cellulose nicht.

Auch Rohfaser, wie z. B. Baumwolle und Flachs, lösen sich darin nicht, sondern schwellen nur auf. Jutefaser und Holzcellulose werden dagegen gelöst. Ueber das Verhalten der Cellulose gegen Chlorzinklösung vom specif. Gewichte 1,8 siehe S. 778.

Wird Cellulose mit der sechs- bis achtfachen Menge Essigsäureanhydrid auf 180° C. erhitzt, so entsteht Triacetylcellulose: $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig. Bei 18stündigem Kochen der Cellulose mit Essigsäureanhydrid und wenig $ZnCl^2$ entsteht Pentacetylcellulose: $C^6H^5(C^2H^3O)^5O^5$. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig; ohne Zersetzung schmelzend.

Bei Berührung mit starker Kali- oder Natronlauge schwillt die Cellulose auf. Wird sie mit Kalihydrat und wenig Wasser auf 220° C. erhitzt, so entstehen die Kaliumsalze der Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Bei Anwendung eines Gemisches von Kalihydrat und Natronhydrat wird gleichfalls Oxalsäure in grosser Menge gebildet (vergl. S. 439).

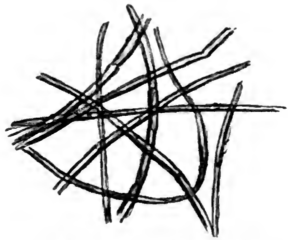
Anwendung. Die Cellulose findet Anwendung theils in unserer Pflanzennahrung, theils in Gestalt von Geweben aus Baumwolle, Leinen,

Fig. 61.



Baumwolle, 300fache Vergr.

Fig. 62.



Leinenfaser, 300fache Vergr.

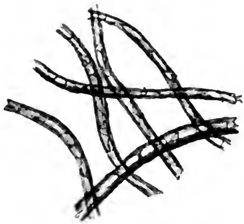
Hanf, sowie als Watte, als Papier und in unreinerem und compacterem Zustande als Holz. Sie dient ferner zur Herstellung von Verbandwatten, von Schiessbaumwolle, Collodiumwolle etc.

Erkennung. Die Pflanzenfaser unterscheidet sich von der Thierfaser einestheils durch ihre Unlöslichkeit in verdünnter Kalilauge, anderentheils durch ihr Verhalten gegen Pikrinsäure und gegen Fuchsinlösung. Kocht man ein Gemenge beider Fasern mit 8procentiger Kalilauge, so löst sich Wolle und Seide leicht auf, während die Pflanzenfaser hierdurch nur wenig angegriffen wird. Durch Digestion mit Pikrinsäurelösung wird nur die thierische Faser (Wolle, Seide) dauernd intensiv gelb gefärbt, wogegen Fasern pflanzlichen Ursprungs hierdurch nicht gefärbt und daher durch Waschen mit Wasser von anhaftender Pikrinsäure sofort wieder befreit werden. Alkoholische Fuchsinlösung färbt die thierische Faser intensiv roth, Pflanzenfaser (nach dem Auswaschen mit heissem Wasser) dagegen wenig oder gar nicht. Auch durch die Molisch'sche Naphtolreaction (s. S. 773) lassen sich Pflanzen- und Thierfasern, nach genügender Reinigung durch Auskochen mit Wasser, unterscheiden. Führt man ferner Cellulose durch Behandlung mit Schwefelsäure oder mit Chlorzink in Amyloid über, so lässt sich letzteres durch Jodlösung: Blaufärbung, erkennen.

Zu diesem Zwecke versetzt man 100 Thle. Chlorzinklösung vom specif. Gewichte 1,8 mit 6 Thln. Jodkalium und etwas Jod (vergl. I. anorgan. Theil, S. 712). Mit diesem Reagens färben sich Cellulosemembranen sofort blau. Stark verholzte Membranen sind zuvor durch Kochen mit Kalilauge zu reinigen.

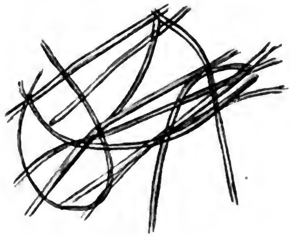
Am sichersten und am einfachsten lassen sich Pflanzen- und Thierfaser einestheils, und Baumwollen- und Leinenfaser anderentheils durch das Mikroskop von einander unterscheiden. Die Baumwolle erscheint bei 300facher Vergrösserung als breite, flache, bandförmige, meist schraubenförmig oder korkzieherartig gewundene Cylinder, mit einem weiten, hohlen Canale (Fig. 61 a. v. S.); die Leinenfaser als walzenförmige, niemals platte, nicht gewundene, sondern gerade Röhrchen mit engem, hohem Canale und ziemlich dicken Wandungen (Fig. 62 a. v. S.). Die Wollfaser des Schafes ist die dickste aller Fasern; sie erscheint unter dem Mikroskope als runde, mit dachziegelförmig angeordneten Oberhautschuppen versehene Röhrchen (Fig. 63). Der Seidenfaden ist die dünnste aller Fasern; sie erscheinen vollkommen rund und glatt, ohne Innenhöhle (Fig. 64); sie zeichnen sich durch einen starken Glanz aus.

Fig. 63.



Wolle, 300fache Vergr.

Fig. 64.



Seide, 300fache Vergr.

Im ungeschälten Zustande hängt der Seidenfaser eine kleine Menge fremdartiger, an beiden Seiten derselben einen schmalen Rand bildender Substanz an.

Um ein Gewebe mikroskopisch zu prüfen, befreie man es zunächst durch Auskochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure von Appretur etc., zerzupfe es alsdann und betrachte schliesslich die mit Wasser befeuchtete und mit einem Deckgläschen plattgedrückte Faser bei 300facher Vergrösserung unter dem Mikroskope.

Die Brauchbarkeit der Verbandwatte, *Gossypium depuratum*, ergiebt zunächst das Aeussere und die vollständig neutrale Reaction, nach dem Durchfeuchten mit heissem Wasser. Auf Wasser geworfen, werde sie sofort benetzt und sinke unter. Der Aschengehalt übersteige 0,3 Proc., der Fettgehalt (durch Extraction mit Aether zu ermitteln) 0,1 Proc. nicht.

Bei der Prüfung des Papieres pflegen folgende Bestimmungen in Betracht zu kommen: 1. Ermittelung der absoluten Festigkeit, 2. Bestimmung der Dicke (1 und 2 erfordern besondere Apparate), 3. Bestimmung des Aschengehaltes (1,5 bis 2 Proc.), 4. Bestimmung des Gewichtes pro Quadratmeter (durch Trocknen bei 100° C. bis zum constanten Gewichte und Wägen von fünf, je verschiedenen Bogen entnommenen Stücken von je 1 qdm Grösse zu ermitteln).

5. Mikroskopische Untersuchung der im Papier enthaltenen Faserstoffe. Zu diesem Zwecke kocht man kleine Papierstückchen mit verdünnter Natronlauge bis zum gleichmässigen Brei, wäscht diesen mit Wasser aus und untersucht einen Theil davon in verdünnter wässeriger Jod-Jodkaliumlösung unter dem Mikroskop. Nach W. Herzberg erscheinen hierbei citronengelb gefärbt: Holzschliff und Jute; farblos: Holz-, Stroh- und Espartocellulose; braun gefärbt: Leinen, Hanf und Baumwolle. Die weitere Charakterisirung der verschiedenen Fasern kann nur durch näheres Studium der denselben eigenartigen mikroskopischen Formen geschehen.

Holzschliff (aus Nadelhölzern hergestellt) kennzeichnet sich unter dem Mikroskop durch die gehöften Tüpfel. Im Sonnenlicht nimmt holzschliffhaltiges Papier eine gelbe Farbe an. Eine mit starker Salzsäure versetzte Lösung von Phloroglucin (1,5 Proc.) in Alkohol färbt holzschliffhaltiges Papier allmälig tiefroth, eine wässerige Anilinlösung (2 Thle. Anilin, 1 Thl. H^2SO^4, zuvor mit 6 Thln. Wasser verdünnt) goldgelb. Alkoholische, mit Salzsäure versetzte Resorcinlösung färbt holzschliffhaltiges Papier allmälig violett. Der reine, ligninfreie Holz-Zellstoff, z. B. die reine Sulfitcellulose, giebt diese Reactionen nicht. Da der Holzschliff kleine Mengen von Coniferin enthält, so lässt sich auch der Nachweis des letzteren zur Erkennung des Holzschliffs verwerthen. Zu diesem Zwecke versetzt man nach Molisch eine Lösung von Thymol in absolutem Alkohol (von 20 Proc.) mit so viel Wasser, dass sich kein Thymol mehr ausscheidet, hierauf fügt man festes Kaliumchlorat im Ueberschuss zu, lässt die Mischung einige Stunden stehen und filtrirt dann dieselbe. Wird mit dieser Lösung Holzschliffpapier befeuchtet und sodann ein Tröpfchen concentrirter Salzsäure zugesetzt, so färbt sich das Papier schon nach kurzer Zeit schön blau.

Zur Prüfung der Leimfestigkeit des Papieres bringt man auf dasselbe einen Tropfen einer Eisenchloridlösung von 1,5 Proc. Fe, lässt denselben so viele Secunden darauf wirken, als das Papier Gramme pro Quadratmeter wiegt, trocknet dann den nicht eingedrungenen Rest mit Fliesspapier rasch ab und bestreicht nach dem Trocknen die Rückseite des Papieres mit wässeriger Tanninlösung. Entsteht sofort eine Schwarzfärbung, so ist das Papier nicht leimfest. Harzleim lässt sich durch Auskochen des Papieres mit absolutem, durch etwas Salzsäure angesäuertem Alkohol demselben entziehen und dann durch die bei der Verdünnung mit Wasser eintretende Trübung erkennen. Beim Darauftropfen von reinem Aether giebt sich Harzleim durch die Bildung eines durchscheinenden Randes zu erkennen. Animalischer Leim kennzeichnet sich in der wässerigen Papierabkochung durch die Fällbarkeit durch Quecksilberchlorid und durch Gerbsäure.

Freie Säure. 10 g fein zerschnittenen Papieres werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 100 g Wasser gekocht, bis die Masse gleichmässig geworden ist und letztere alsdann nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen Dimethylamidoazobenzollösung (siehe I. anorgan. Theil, S. 592) versetzt. Freie Säure macht sich durch eine eintretende Rothfärbung bemerkbar. Soll die Menge der freien Säure bestimmt werden, so titrire man diese rothgefärbte Mischung oder einen aliquoten Theil des Filtrats mit $^1/_{100}$-Normalkalilauge bis zum Uebergang der Rothfärbung in die ursprüngliche Gelbfärbung und berechne die Menge KOH in Grammen, welche 100 g des Papieres neutralisirte.

Die Titration des Säuregehaltes kann auch unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator geschehen, jedoch wird hierbei auch die Säure von etwa vorhandenem Alaun und Aluminiumsulfat mit ermittelt. Etwa vorhandene

freie Säure wird auch durch verdünnte (0,5 Proc.) Lösung von Congoroth angezeigt: eintretende Blaufärbung.

Zur Prüfung der Seide charakterisire man deren Reinheit durch das Mikroskop, bestimme den Wasser- und Aschengehalt (etwa 1,5 Proc.) und unterwerfe die Asche einer qualitativen Prüfung auf Beschwerungsmittel (Baryumsulfat, Zinn-, Eisensalze etc.). Gesättigte, und dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Chromsäurelösung löst ächte Seide (*Bombyx mori*) sofort oder in weniger als einer Minute, wogegen fremde (wilde) Seidenarten selbst nach zwei bis drei Minuten langem Kochen ungelöst bleiben. Schafwolle verhält sich wie ächte Seide, jedoch wird letztere auch von concentrirter Salzsäure beim Kochen sofort gelöst, wogegen Schafwolle nur etwas aufquillt (v. Höhnel).

Chlorzinklösung (1 : 1) löst bei einer Minute langem Kochen ächte Maulbeerbaumseide auf, ohne jedoch wilde oder Tussahseide merklich anzugreifen (Persoz). Die Menge der wasserlöslichen Substanzen der Seide übersteigt 2,5 bis 3 Proc. nicht.

Ueber die Charakterisirung anderer Gespinnstfasern durch das Mikroskop siehe H. Focke, Archiv der Pharmacie 1886, S. 609.

Um die Cellulose, bezüglich die Zellsubstanz in pflanzlichen Nahrungsmitteln quantitativ zu bestimmen, kocht man a) nach Henneberg und Stohmann eine Durchschnittsprobe von 3 g der gut zerkleinerten, nöthigenfalls zuvor von Fett befreiten, lufttrockenen Substanz mit 200 ccm einer 1,25 procentigen Schwefelsäure $1/2$ Stunde lang, lässt absetzen, decantirt und kocht den Rückstand in der gleichen Weise noch zweimal mit 200 ccm Wasser aus. Die durch Decantiren getrennten Flüssigkeiten lässt man in Cylindern, am besten unter Anwendung einer Centrifuge, sich vollständig absetzen und giebt nach abermaliger, möglichst vollständiger Decantation die noch abgeschiedenen Cellulosetheilchen in das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz zurück. Die rückständige Masse ist hierauf $1/2$ Stunde lang mit 200 ccm 1,25 procentiger Kalilauge zu kochen, abermals wie oben erörtert zu decantiren und der Rückstand noch zweimal mit je 200 ccm Wasser auszukochen. Die schliesslich verbleibende Masse ist alsdann auf einem gewogenen Filter (Saugfilter) zu sammeln, mit heissem Wasser, hierauf mit Alkohol und zuletzt mit Aether auszuwaschen, bei 100° bis zum constanten Gewichte zu trocknen und zu wägen. Hierauf bestimme man durch Einäschern den Aschengehalt der auf diese Weise ermittelten Cellulosemenge und bringe ersteren davon in Abzug.

b) Rascher als nach dem vorstehenden Verfahren, lässt sich die Cellulose in Vegetabilien nach Lange quantitativ bestimmen: 2 g einer gut zerkleinerten Durchschnittsprobe werden mit 7 g *Kali caustic. fus.* und 10 ccm Wasser in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben im Glycerinbade auf 140° C. (Thermometer im Glycerinbade, in der Nähe des Kolbenbodens) erhitzt, bis das Schäumen der Masse vorüber ist. Hierauf erhitzt man noch eine Stunde lang auf 180° C. Die auf etwa 80° C. abgekühlte Schmelze wird alsdann in 150 ccm Wasser gelöst, die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit verdünnter Natronlauge wieder schwach alkalisch gemacht. Nach dem Absetzen oder besser nach dem Ausschleudern in der Centrifuge wird die ausgeschiedene Cellulose auf einem gewogenen Filter (Saugfilter) gesammelt und wie unter a) angegeben ausgewaschen und zur Wägung gebracht.

Salpetersäure-Cellulosen.

Wie bereits S. 776 erwähnt, erleidet die Cellulose bei der Einwirkung von starker Salpetersäure eine Veränderung, indem in derselben ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Gruppe NO^2 ersetzt werden. Die hierdurch entstehenden Verbindungen, welche gewöhnlich als Nitrocellulosen bezeichnet werden, sind ihrer Natur nach als zusammengesetzte Aether der Salpetersäure und nicht als wirkliche Nitroverbindungen zu betrachten; das im Nachstehenden erörterte Verhalten dieser Verbindungen gegen Agentien lehrt, dass die Gruppe NO^2 nicht wie in den Nitroverbindungen durch das Stickstoffatom mit dem Kohlenstoff in Verbindung steht, sondern dass sie nur durch ein Sauerstoffatom: $-O.NO^2$, an Kohlenstoff gebunden ist (vergl. S. 564). Durch die zehnfache Menge eines Salpetersäure-Schwefelsäuregemisches, welches 32 Proc. H^2SO^4 und 18 bis 20 Proc. HNO^3 enthält, wird Cellulose bei 30stündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur oder durch 15stündiges Erwärmen auf 40 bis 50° C. nicht verändert, so dass bei Anwendung von zerkleinertem Kiefernholz reine Cellulose zurückbleibt, dagegen die incrustirenden Substanzen (Lignin) gelöst werden.

Von den bis jetzt bekannten Salpetersäure-Cellulosen: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$, $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, $C^{12}H^{17}(NO^2)^3O^{10}$, $C^6H^9(NO^2)O^5$, mögen im Nachstehenden die wichtigsten eine Erörterung finden.

Trinitrocellulose: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$.

Syn.: Pyroxylinum, Pyroxylin, Colloxylin, Schiessbaumwolle.

Geschichtliches. Im Jahre 1838 zeigte Pelouze, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Baumwolle, Papier etc. eine explosive Substanz gebildet werde, die er für identisch hielt mit dem Xyloidin, welches unter den gleichen Bedingungen von Braconnot bereits im Jahre 1833 aus Stärke gewonnen wurde. Schönbein versuchte (1846) das von ihm aus Baumwolle dargestellte Product unter dem Namen „Schiessbaumwolle“ technisch zu verwerthen. Die von ihm geheim gehaltene Bereitungsweise wurde alsbald von Böttger ermittelt, jedoch erst von Otto und von W. Knop veröffentlicht.

Darstellung. Zur Darstellung der Schiessbaumwolle ist es erforderlich, dass ein Gemisch von concentrirtester Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose einwirke. Zu diesem Zwecke trage man in ein auf 10° C. abgekühltes Gemenge von 3 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure (specif. Gewicht 1,840) und 1 Vol. Salpetersäure (specif. Gewicht 1,5) so viel entfetteter und zuvor bei 100° getrockneter Baumwolle ein, als sich bequem und vollständig in das Säuregemisch eintragen lässt. Nach 24stündiger Einwirkung der Säure und öfterem Umrühren der Masse wird alsdann die gebildete Schiessbaumwolle herausgenommen, ausgedrückt, in viel kaltes Wasser geworfen und rasch ausgewaschen. Um die letzten Mengen von anhaftender Säure zu entfernen, ist das Auswaschen mehrere Tage lang mit häufig gewechseltem Wasser fortzusetzen und schliesslich sogar mit heissem Wasser zu bewirken. Die aus-

gepresste Schiessbaumwolle werde schliesslich bei mässiger Temperatur getrocknet.

100 Thle. Baumwolle liefern 175 bis 180 Thle. Schiessbaumwolle.

Die nach obigen Angaben bereitete Schiessbaumwolle besteht im Wesentlichen aus Trinitrocellulose: $C^6H^7(NO^2)^3O^5$, der kleine Mengen von Dinitrocellulose: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, und von Pentanitrodicellulose: $C^{12}H^{15}(NO^2)^5O^{10}$, beigemengt sind. Letztere beiden Verbindungen, die etwa 1,2 bis 5,8 Proc. der Gesammtmenge betragen, lassen sich durch längere Digestion der getrockneten Schiessbaumwolle mit einem Gemische aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol extrahiren.

Eigenschaften. Die Schiessbaumwolle besitzt das Ansehen der Baumwolle, aus der sie bereitet wurde. Meist besitzt sie bezüglich der Farbe einen schwachen Stich ins Gelbliche; ferner fühlt sie sich auch etwas härter an, als gewöhnliche Baumwolle. Beim Reiben wird sie stark elektrisch. Die Schiessbaumwolle (Trinitrocellulose) ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aether-Alkohol, Chloroform, Methylalkohol, Essigäther und Essigsäure, sowie in Kupferoxydammoniak, verdünnten Mineralsäuren und Aetzalkalien. In Aceton quillt sie stark auf zu einer durchsichtigen Gallerte, welche bei einem grossen Ueberschusse von Aceton allmälig in Lösung geht.

Vor den anderen Nitrocellulosen zeichnet sich die Schiessbaumwolle (Trinitrocellulose) durch leichte Entzündlichkeit und starke Explosivität aus. Sie explodirt bereits durch Schlag und Druck. Beim Erhitzen findet bei 160 bis 170° C. Verpuffung statt. Angezündet, verbrennt sie ohne Detonation. Die bei der Verpuffung der Schiessbaumwolle gebildeten Gase bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickstoff, und unter Umständen auch Stickoxyd und Sumpfgas, und zwar liefert 1 g Schiessbaumwolle etwa 700 ccm Gas — 1 g Schiesspulver liefert etwa 200 ccm Gas, 1 g Nitroglycerin dagegen etwa 6500 ccm Gas —.

Reine Schiessbaumwolle erleidet erst bei tagelangem Erhitzen auf 100° C. unter Abgabe einer geringen Menge von Salpetersäure und Untersalpetersäure eine Gelbfärbung. Schiessbaumwolle, die noch eine Spur freier Säure enthält, erleidet schon bei einstündigem Erhitzen auf 100° C., ja sogar häufig schon bei längerer Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur, eine Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Schiessbaumwolle allmälig auf; der Stickstoff der NO^2-Gruppen wird hierbei nahezu vollständig als Salpetersäure abgegeben, während an ihrer Stelle Reste der Schwefelsäure, unter Bildung von Celluloseschwefelsäure, eintreten. Durch Behandeln mit einem erwärmten Gemische von Salpeter-Schwefelsäure geht die Trinitrocellulose in ein stickstoffärmeres, in Aether-Alkohol lösliches Product über.

Aetzalkalien entziehen der Schiessbaumwolle mit Leichtigkeit wechselnde Mengen von Salpetersäure, welche sich in Gestalt von Nitraten, denen kleine Mengen von Nitriten beigemengt sind, abscheidet. Gegen Eisenvitriol- und gegen Eisenchlorürlösung verhält sich die Schiessbaumwolle wie ein salpetersaures Salz, indem unter Bildung von Eisenoxydsalz und Entwickelung von Stickoxyd Cellulose regenerirt wird. Die Rückbildung von Cellulose findet auch statt, wenn die Schiessbaumwolle mit Eisen und Essigsäure, mit Schwefelammonium, mit Kaliumsulfhydrat, mit Zinnoxydulnatrium und mit anderen reducirenden Agentien behandelt wird.

Das Verhalten der Schiessbaumwolle gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Aetzalkalien, gegen Eisenvitriol, sowie gegen reducirende Agentien beweist, dass dieselbe, ebenso wie die übrigen, das gleiche Verhalten zeigenden sogenannten Nitrocellulosen, als ätherartige Verbindungen

der Salpetersäure und nicht als eigentliche Nitrokörper aufzufassen sind.

Die Schiessbaumwolle findet, namentlich in stark comprimirtem Zustande, an Stelle von Schiesspulver, besonders für artilleristische Zwecke Verwendung, wie z. B. zum Sprengen von Minen, zu submarinen Sprengungen (Torpedos) etc. In der Waffentechnik fand bis vor Kurzem die Schiessbaumwolle, wegen der bei der Verpuffung sich unter Umständen bildenden sauren, die Geschützwandungen angreifenden Dämpfe, sowie wegen der zu hohen Verbrennungsgeschwindigkeit (Brisanz) kaum Verwendung. Diese Uebelstände sind jedoch jetzt durch die Herstellung des rauchschwachen Schiesspulvers vollständig beseitigt. Die Darstellung dieser, gegenwärtig als Gewehr- und Geschützpulver benutzten, präparirten Schiessbaumwolle ist in den Details nicht bekannt. Das Princip derselben besteht darin, dass man fein zertheilte Schiessbaumwolle mit Aceton, Essigäther oder ähnlichen Flüssigkeiten in eine gleichmässig gallertartige Masse verwandelt, hieraus das Lösungsmittel durch Verdunstenlassen oder Pressen grösstentheils entfernt und die restirende plastische Masse zu dünnen Blättern auswalzt. Aus letzteren werden schliesslich durch Zerschneiden oder Ausstanzen durchscheinende Blättchen oder Würfel hergestellt. Die Mängel, welche die alte Schiessbaumwolle besass, scheinen jetzt durch die Bereitungsweise des Ausgangsmaterials, durch die eigenartige Behandlung desselben mit obigen Lösungsmitteln, sowie durch Zusatz gewisser, die Brisanz regulirender Stoffe beseitigt zu werden.

Als Kinetin bezeichnet man ein Sprengmittel, welches durch Lösen von 1 Thl. Trinitrocellulose in 20 Thln. Nitrobenzol und Eintragen von 76 Thln. $KClO^3$, KNO^3 oder $NH^4.NO^3$ in die entstandene Gallerte bereitet wird. Dieser Masse werden noch 3 Thle. Sb^2S^5 eingeknetet. Ueber Sprenggelatine und andere Sprengmaterialien siehe S. 571.

Dinitrocellulose: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$.

Collodiumwolle, Colloxylin.

Geschichtliches. Die Löslichkeit gewisser Nitrocellulosen in Aether-Alkohol wurde zuerst von Ménard und Floris Domonte in Paris im Jahre 1846 beobachtet; Maynard und Bigelow führten die hierdurch erzielte Lösung unter dem Namen „Collodium“ in den Arzneischatz ein.

Ein im Wesentlichen aus Dinitrocellulose bestehendes, in Aether-Alkohol lösliches Product wird gebildet, wenn auf Cellulose eine etwas erwärmte, nur mässig concentrirte Salpetersäure enthaltende Salpeter-Schwefelsäure einwirkt, oder wenn ein 50° C. warmes Gemisch aus Kalisalpeter und concentrirter Schwefelsäure mit Cellulose in Reaction tritt.

Darstellung. a) 1 Thl. entfetteter und dann bei 100° getrockneter Baumwolle werde mittelst eines Porcellanspatels in ein auf 50° C. erkaltetes, in einem irdenen Topfe befindliches Gemisch aus 36 Thln. englischer Schwefelsäure (specif. Gewicht 1,833) und 20 Thln. Kaliumnitrat eingetragen und hierauf das innige Gemisch unter zeitweiligem Umrühren, gut bedeckt, 24 Stunden bei 28 bis 30° C. bei Seite gestellt. Alsdann schütte man die gesammte Masse in eine grössere Menge kalten Wassers, wasche sie unter häufiger Erneuerung des Waschwassers, zuletzt mit heissem Wasser, sorgfältig bis zur vollkommen neu-

tralen Reaction aus und digerire die möglichst ausgedrückte Collodiumwolle schliesslich 12 Stunden lang mit so viel Alkohol, dass sie davon bedeckt ist. Die abermals ausgedrückte Collodiumwolle werde endlich bei mässiger Temperatur getrocknet.

Während des Eintragens der Baumwolle trage man dafür Sorge, dass sich das Gemisch nicht wesentlich über 50° C. erhitze und in Folge dessen rothe Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln. Findet letzteres statt, so drücke man die Partien Baumwolle, an welchen sich die Entwickelung zeigt, mittelst des Spatels nieder und kühle, wenn nöthig, das betreffende Gefäss durch kaltes Wasser ab.

b) 400 Thle. roher Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,380 werden vorsichtig mit 100 Thln. englischer Schwefelsäure von 1,830 specif. Gewichte gemischt und in das auf 20° C. erkaltete Gemisch 55 Thle. entfetteter Baumwolle eingetragen. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei 15 bis 20° C. gestanden hat, lasse man dasselbe, nachdem die Hauptmenge des Säuregemisches durch Drücken mit einem Pistill oder Spatel entfernt ist, 24 Stunden lang auf einem bedeckten Trichter abtropfen, wasche es dann, wie oben erörtert ist, aus und trockne die erzielte Collodiumwolle bei 25° C.

100 Thle. Baumwolle liefern nach beiden Verfahren etwa 150 Thle. Collodiumwolle.

Eigenschaften. Die nach obiger Vorschrift bereitete Collodiumwolle besteht im Wesentlichen aus Dinitrocellulose: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$, der kleine Mengen von Trinitrodicellulose: $C^{12}H^{17}(NO^2)^3O^{10}$, beigemengt sind. Die Collodiumwolle ist in ihren Eigenschaften der Schiessbaumwolle sehr ähnlich, sie ist jedoch weniger explosiv und brennt langsamer ab als jene. In Wasser, reinem Aether und reinem Alkohol ist sie unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in Aether-Alkohol, Methyl-Alkohol und Essigäther. Bei längerer Aufbewahrung vermindert sich die Löslichkeit der Collodiumwolle.

Durch Behandlung mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure geht die Collodiumwolle in Schiessbaumwolle über.

Die Collodiumwolle dient besonders zur Herstellung des in der Chirurgie und noch mehr in der Photographie angewendeten Collodiums. Sie findet auch Verwendung zur Herstellung elastischer, hornartiger, als Celluloid bezeichneter Massen.

Zur Darstellung des zu Schmuck- und Ziergegenständen benutzten Celluloids löst man 50 Thle. Collodiumwolle in einer Auflösung von 25 Thln. Kampher in 100 Thln. Aether und behandelt die eventuell mit Farbstoffen versetzte Masse so lange zwischen Walzen, bis sie vollkommen plastisch geworden ist. Die auf diese Weise erhaltenen plattenförmigen Massen lässt man hierauf so lange an der Luft liegen, bis sie hart und polirbar und hierdurch zur weiteren Verarbeitung geeignet werden.

Collodium.

Wie bereits oben erwähnt, bezeichnet man als Collodium eine Lösung von Collodiumwolle in Aether-Alkohol. Das Mengenverhältniss, welches hierbei zur Anwendung gelangt, ist ein sehr verschiedenes. Nach

der *Pharm. germ. Ed. III* wird 1 Thl. trockener Collodiumwolle mit 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. befeuchtet, darauf mit 21 Thln. Aether versetzt, die Mischung wiederholt geschüttelt und die hierbei erzielte Lösung, nach dem Absetzen, von der geringen Menge des gebildeten Bodensatzes abgegossen. Die hierdurch gewonnene Lösung bildet eine farblose, schwach opalisirende, neutral reagirende, syrupartige Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine zähe, durchsichtige Haut zurücklässt. Die Zähigkeit letzterer Haut ist sehr abhängig von der Natur des Lösungsmittels — eine Lösung der Collodiumwolle in Essigäther liefert z. B. kein für chirurgische Zwecke brauchbares Collodium —. Auch bei Anwendung von Aether-Alkohol ist das Mischungsverhältniss beider Flüssigkeiten und die Concentration des Alkohols nicht ohne Einfluss auf die Beschaffenheit der Collodiumhaut.

Das Collodium mischt sich mit alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten, sowie mit Ricinusöl, Canadabalsam etc., so dass man durch gewisse Zusätze seine Eigenschaften mehr oder minder modificiren kann. Solche Präparate sind z. B. das blasenziehende *Collodium cantharidatum*, zu dessen Herstellung ein Aether dient, mit dem zuvor spanische Fliegen extrahirt wurden; ferner das *Collodium elasticum*, welches durch Mischen von 94 Thln. gewöhnlichen Collodiums mit 5 Thln. Terpentin und 1 Thle. Ricinusöl bereitet wird.

Durch Schütteln mit Wasser scheidet sich die Collodiumwolle aus dem Collodium wieder aus. Schüttelt man möglichst concentrirtes Collodium mit Natronlauge von 10 Proc., so verflüssigt sich allmälig die anfangs dickflüssige Masse, indem die Dinitrocellulose schliesslich vollständig von der Natronlauge gelöst wird. Lässt man alsdann diese Lösung 24 bis 30 Stunden bei etwa 20° C. stehen, so enthält dieselbe die Natriumsalze der Salpetersäure, salpetrigen Säure, Kohlensäure und der stark reducirend wirkenden, syrupartigen Oxybrenztraubensäure: $C^3H^4O^4$.

Prüfung. Das arzneilich verwendete Collodium bilde eine syrupförmige, farblose, nur schwach opalisirende Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine zähe, durchsichtige Haut hinterlässt, und zwar lieferen 25 Thle. Collodium nach dem Trocknen etwa 1 Thl. Dinitrocellulose.

Das Collodium werde in sorgfältig verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Anwendung. In der Chirurgie dient das Collodium, um Wundflächen luftdicht durch eine Haut von Nitrocellulose abzuschliessen, in der Photographie zur Fixirung der Bilder (vergl. I. anorgan. Theil, S. 1011). Das Collodium wird ferner verwendet, um Holz, Papier, Gewebe etc. annähernd luft- und wasserdicht zu machen, um Pillen mit einem Ueberzuge zu bekleiden, um dünnwandige Luftballons — Collodiumballons — zu fertigen etc.

Als Photoxylin wird eine 5procentige Lösung einer besonderen Sorte von Collodiumwolle in einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und Aether bezeichnet, welche zum Einbetten mikroskopischer Präparate empfohlen wird. Zur Darstellung der hierzu erforderlichen Collodiumwolle trägt man in ein 33° C. warmes Gemisch aus 42 Thln. Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,424 und 54 Thln. concentrirter Schwefelsäure 8 Thle. gekörnten Kaliumnitrats und

dann sofort 4 Thle. gereinigter Holzwolle ein. Nach 12stündigem Stehen wird die gebildete Nitrocellulose, wie oben erörtert ist, ausgewaschen und getrocknet.

Durch Zusatz von 5 Tropfen Ricinusöl zu 30 ccm Photoxylin wird letzteres elastisch gemacht.

Mononitrocellulose: $C^6H^9(NO^2)O^5$, entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Kalilauge oder von Ammoniak auf Schiessbaumwolle und Collodiumwolle, sowie bei der Einwirkung von sehr verdünnter, heisser Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose. Die Mononitrocellulose bildet je nach der Bereitung ein gelbliches, in absolutem Alkohol und in Aether-Alkohol lösliches Gummi oder ein flockiges Pulver, welches nur schwer entzündlich ist.

Oxycellulose: $C^{18}H^{26}O^{16}$ (?), entsteht beim 6stündigen Erhitzen von Cellulose oder Holz mit Salpetersäure von 60 Proc. im Wasserbade, Lösen der mit Wasser ausgewaschenen Masse in Natronlauge und Fällen dieser Lösung durch eine Säure. Amorphe Masse, die Fehling'sche Kupferlösung beim Kochen reducirt und beim Kochen mit Salzsäure Furfurol liefert. Ob Oxycellulosen in den naturellen Pflanzenfasern (den Gräsern) präexistiren, ist noch zweifelhaft.

Als Hemicellulose (Reservecellulose, Mannosocellulose) wird ein der Cellulose nahestehendes, in einigen Pflanzensamen (Erbsen, Wicken, Kaffeebohnen, Dattelkernen, Steinnüssen, Sesam- und Cocosnusskuchen etc.) vorkommendes Kohlehydrat bezeichnet, welches leicht von verdünnter Schwefelsäure angegriffen und hierdurch in Rechts-Mannose übergeführt wird. Sie wird durch Schulze'sches Reagens (s. S. 776) und durch Kalihydrat nicht angegriffen. In einigen Leguminosensamen ist eine Hemicellulose enthalten, die bei der Hydrolyse Galactose und Arabinose, bezüglich Xylose liefert.

Jute. Die Bastfaser von *Corchoris capsularis* und *C. olitorius*, einer ostindischen Tiliacee, besteht nach Cross und Bewan aus 60 bis 65 Proc. echter Cellulose; 15 bis 20 Proc. β-Cellulose, welche sich von ersterer dadurch unterscheidet, dass sie beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl liefert, somit also Methoxyl: $O.CH^3$, enthält; 20 bis 25 Proc. Lignon, Jutelignocellulose: $C^{17}H^{16}O^7(O.CH^3)^2$. Mit Kalilauge gereinigte Jute liefert durch Einwirkung von feuchtem Chlor einen gelben, in Alkohol löslichen, nach Chloranil (siehe dort) riechenden Körper $C^{19}H^{18}Cl^4O^9$, der sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst.

Korksubstanz und cuticularisirte Membranen sind als kohlenstoffreichere Umwandlungsproducte der Cellulose zu betrachten. Sie zeichnen sich durch Widerstandsfähigkeit gegen gewisse Agentien aus. Die reine Korksubstanz, das Suberin, kann aus dem zerkleinerten Korke von *Quercus suber* in einer ähnlichen Weise wie die Cellulose (siehe S. 774) dargestellt werden. Nach dem Behandeln mit wässeriger Kalilauge nimmt das Suberin beim Befeuchten mit jodhaltiger Chlorzinklösung (siehe S. 778) eine rothviolette Farbe an. Nach Gilson wird der mit Sodalösung gereinigte Kork von *Quercus suber* bei $^3/_4$ Stunden langem Kochen mit alkoholischer Kalilauge von 3 Proc. gelöst. In der Lösung befindet sich das wenig bekannte Korkwachs, Glycerin, Stearinsäure, Phellonsäure: $C^{22}H^{42}O^3$, Phloionsäure: $C^{22}H^{44}O^6$, Suberinsäure: $C^{17}H^{30}O^3$, und andere Körper. Beim Kochen der Korksubstanz mit Salpetersäure entsteht Korksäure und Oxalsäure.

Tunicin oder Thiercellulose wird ein der Cellulose sehr ähnlicher, vielleicht sogar damit identischer Stoff genannt, welcher sich in dem Mantel

der Ascidien und Tunicaten befindet. Bei der Hydrolyse liefert Tunicin Traubenzucker.

b) Stärke: $(C^6H^{10}O^5)^n + xH^2O$.
(Amylum.)

Die Stärke kommt im Pflanzenreiche in sehr grosser Verbreitung als erstes Assimilationsproduct vor, und zwar stets eingelagert in Gestalt mikroskopischer, eigenthümlich geschichteter Körnchen in den Zellen chlorophyllhaltiger Pflanzen. Mit Ausnahme einiger Kryptogamenfamilien findet sich die Stärke in mehr oder minder reichlicher Menge im gesammten Pflanzenreiche. Die Pflanzenorgane, in denen sich die Stärke in grösserer Menge abgelagert findet, sind sehr verschiedener Natur: sie kommt vor in den Wurzeln und Knollen (z. B. in den Wurzelstöcken von *Maranta arundinacea* und in den Knollen von *Jatropha Manihot*, in den Kartoffelknollen etc.), in Samen und Früchten (z. B. der Getreidearten, der Kastanien etc.), sowie auch im Innern des Stammes (z. B. im Marke der Palmen).

Die Gewinnung der Stärke geschieht im Allgemeinen in der Weise, dass man die einzelnen Zellen der betreffenden Pflanzentheile möglichst zerreisst, das darin befindliche Stärkemehl mit Wasser auswäscht, die hierbei resultirende milchige Flüssigkeit durch ein feines Sieb colirt und den allmälig sich abscheidenden compacten Bodensatz durch Schlämmen von den noch anhaftenden Unreinigkeiten befreit. Ueber die Einzelheiten der Darstellung der verschiedenen Stärkesorten siehe dort.

Die Stärke bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver von etwa 1,5 specif. Gewichte. Im lufttrockenen Zustande entspricht ihre Zusammensetzung meist der Formel $C^6H^{10}O^5 + 1\frac{1}{2}H^2O$ oder einem Multiplum davon. Ueber Schwefelsäure verliert die Stärke ihren Wassergehalt nur langsam, rasch und vollständig dagegen bei 100 bis 120° C. Beim Liegen an der Luft nimmt die entwässerte Stärke das verlorene Wasser rasch wieder auf. Es reiht sich die Stärke daher in dieser Beziehung, trotz ihrer organisirten Structur, den Krystallwasser enthaltenden, krystallisirbaren Körpern an. Durch lang anhaltendes Erhitzen auf 100° C. geht die Stärke in lösliche Stärke über (siehe unten), bei 200° C. verwandelt sie sich in Dextrin.

Unter dem Mikroskope erscheint die Stärke in Gestalt von Körnern verschiedener Grösse, deren Form annähernd einer Kugel oder einem Ei oder einer Birne entspricht, bisweilen aber auch mehr oder minder polyëdrisch ist. Die Form und Grösse der einzelnen Stärkekörner ist bei den verschiedenen Stärkesorten eine sehr verschiedene und daher für manche Pflanzen häufig eine sehr charakteristische (vergl. unten). Die etwas grösseren Stärkekörner zeigen unter Wasser betrachtet bei starker Vergrösserung eine deutliche, um einen Punkt — Nabelfleck, Centralhöhle, Kern — herum gelagerte Schichtung. Dieser Punkt pflegt

selbst auch bei kugelförmigen Stärkekörnern nicht vollständig in der Mitte, sondern stets mehr oder minder seitlich zu liegen. Diese eigenthümliche, für die Stärkekörner höchst charakteristische Schichtung beruht auf einer verschiedenen Dichtigkeit und einem verschiedenen Wassergehalte der einzelnen Regionen. Unter Oel, Paraffinöl, Benzol etc. ist diese Schichtung nicht zu beobachten.

Im polarisirten Lichte zeigen die grösseren Stärkekörner, ebenso wie manche Krystalle, ein schwarzes Kreuz, dessen Durchschnittspunkt mit dem Nabelflecke zusammenfällt.

Nach Nägeli besteht die Stärke aus einem innigen Gemenge zweier isomerer Körper, von der die Hauptmasse, das eigentliche Amylum, als Granulose, der andere Theil als Stärkecellulose bezeichnet wird. Nach A. Meyer existirt die Stärkecellulose in der Stärke nicht, sondern es werden die mit diesem Namen bezeichneten, nur aus Amylodextrin bestehenden Massen erst aus Amylum gebildet, wenn hierauf Speichel oder andere Fermente, sowie verdünnte Säuren einwirken.

In kaltem Wasser, in Alkohol und in Aether ist die Stärke unlöslich. Letztere Lösungsmittel entziehen ihr nur Spuren einer fett- oder wachsartigen Substanz. Durch Wasser von 60 bis 70° C. werden die Schichten der Stärkekörner gelockert, sie quellen auf und liefern bei Gegenwart einer genügenden Wassermenge eine gleichmässige, durchscheinende Gallerte — den Stärkekleister —, die an der Luft zu einer zähen, amorphen, durchscheinenden Masse eintrocknet. Kocht man den Stärkekleister längere Zeit, so verliert er allmälig seine schleimige Beschaffenheit und geht in eine klare, filtrirbare Flüssigkeit über, welche den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt. Die Stärke ist hierdurch in eine isomere, in Wasser lösliche Modification — die lösliche Stärke oder das Amylogen — übergeführt worden, die aus jener Flüssigkeit durch Zusatz von Alkohol abgeschieden werden kann. Das Amylogen löst sich im frisch gefällten, nicht getrockneten Zustande leicht wieder in Wasser auf, nicht dagegen, nachdem es zuvor getrocknet war. Durch Jodlösung wird die Lösung des Amylogens, ebenso wie der Stärkekleister, intensiv blau gefärbt.

Die Bildung des Amylogens findet auch statt, wenn die Stärke in heissem Glycerin (1 : 16) gelöst und die Lösung $^1/_2$ Stunde lang auf 190° C. erhitzt wird (vergl. I. anorgan. Theil, S. 549). In der Kälte vollzieht sich die gleiche Umwandlung, wenn die Stärke mit einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium, Jodkalium und von anderen, in Wasser leicht löslichen Salzen anhaltend geschüttelt wird. Auch bei der Einwirkung von Diastase, von Chlorzink und von verdünnten Säuren wird aus Stärke vorübergehend Amylogen gebildet, welches jedoch alsbald in Dextrin und weiter in Maltose, bezüglich Traubenzucker, übergeht.

Nach Salomon gewinnt man lösliche Stärke durch $2^1/_2$ stündiges Kochen von 100 g Kartoffelstärke, 1 Liter Wasser und 5 g H^2SO^4. Die durch $BaCO^3$ von Schwefelsäure befreite Lösung wird filtrirt, eingeengt und mit Alkohol ge-

fällt. Durch wiederholtes Lösen des hierdurch entstandenen Niederschlags in wenig Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol kann das gebildete Amylogen weiter gereinigt werden.

Wird die Stärke mit verdünnter Schwefelsäure (von 15 Proc. H^2SO^4) oder Salzsäure (von 12,5 Proc. HCl) in der Kälte längere Zeit behandelt und die erzielte Lösung von dem Ungelösten abgegossen, so bleibt nach dem Auswaschen des Ungelösten mit Wasser und schliesslich mit Alkohol ein weisses Pulver zurück, welches sich in heissem Wasser nahezu klar auflöst. Die auf diese Weise erzielte Lösung enthält eine der Stärke isomere Verbindung, das Amylodextrin, welches sich in mikroskopischen Krystallen daraus abscheidet, sobald man die Lösung gefrieren und wieder aufthauen lässt, oder wenn man sie mit Alkohol versetzt.

Das Amylodextrin: $6C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$, bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches kaum in kaltem Wasser, leicht aber in heissem Wasser löslich ist. Die Lösung desselben dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Jodlösung färbt dieselbe nur violett bis roth; Gerbsäure und Bleiessig sind, im Gegensatze zur Stärkelösung, ohne Einwirkung. Trockenes Amylodextrin wird durch Jodlösung entweder gar nicht oder doch nur schwach gelb gefärbt.

Die charakteristische Reaction der chemisch unveränderten Stärke ist die tiefe Blaufärbung, welche sie durch wässerige Jodlösung annimmt, wenn sie in fester Gestalt oder in Form von Kleister mit letzterem Reagens in Berührung gebracht wird. Die wässerige Lösung von chemisch reinem Jod färbt die Stärke jedoch nicht blau, wohl aber die des käuflichen, stets etwas Jodwasserstoff enthaltenden Jods (vergl. I. anorgan. Theil, S. 255). Die hierbei entstehende tiefblaue Verbindung*) — die **Jodstärke**: $4[(C^6H^{10}O^5)^4J] + HJ$, nach Mylius — ist nur eine sehr lose. Schon beim Erwärmen entfärbt sich dieselbe, jedoch kehrt die Blaufärbung beim Abkühlen zurück, wenn die Erwärmung nur kurze Zeit andauerte. Bei längerer Erwärmung verschwindet die Blaufärbung dauernd. Auch beim Behandeln mit Alkohol, sowie auf Zusatz von Jodsäure, Silbernitrat und anderen Salzen (vergl. I. anorgan. Theil, S. 255) wird die Jodstärke zersetzt. Durch Brom wird die Stärke nur gelb gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Stärke in der Kälte ohne Färbung auf; es entsteht hierbei zunächst eine ätherartige Verbindung von Stärke und Schwefelsäure, die Amylumschwefelsäure, und bei weiterer Einwirkung Dextrin und Zucker. In der Wärme wirkt die Schwefelsäure verkohlend. Verdünnte Schwefelsäure führt in der Kochhitze die Stärke in Dextrin und schliesslich in Traubenzucker über.

In höchst concentrirter Salpetersäure löst sich die Stärke ohne Gasentwickelung leicht auf. Wasser scheidet aus dieser Lösung eine weisse,

---

*) Nach F. W. Küster ist die blaue Jodstärke keine chemische Verbindung, sondern eine Lösung von Jod in Stärke. Die in Wasser gelöste Stärke soll nur eine äusserst feine Emulsion von Stärke, die durch Wasseraufnahme verflüssigt ist, in Wasser sein.

körnige Substanz, das Xyloidin: $C^6H^9(NO^2)O^5$, ab, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Bei 180° C. verpufft es ähnlich wie die Nitrocellulose. Ein Gemisch aus rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erzeugt wenig beständige Dinitrostärke: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert die Stärke unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe Kohlensäure, Zuckersäure und besonders Oxalsäure. Letztere Säure wird neben Essigsäure auch gebildet beim Schmelzen der Stärke mit Kalihydrat.

Zur Darstellung des Xyloidins verreibt man 1 Thl. getrockneter Stärke bei 20° C. mit 5 bis 8 Thln. rauchender Salpetersäure und versetzt die halbflüssige Masse mit 20 bis 30 Thln. Wasser. Der entstandene Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen und nach dem Abpressen in 10 Thln. Eisessig zu lösen. Aus letzterer Lösung wird das Xyloidin abermals durch viel Wasser gefällt, dann durch Auswaschen gereinigt und bei mässiger Wärme getrocknet.

Verdünnte Mineralsäuren verwandeln das Stärkemehl bei Kochhitze zunächst in lösliche Stärke (Amylogen), dann in Dextrin und schliesslich in Traubenzucker. Starke organische Säuren und verdünnte Aetzalkalien wirken in ähnlicher Weise ein.

Durch Erhitzen von Stärke mit viel Essigsäureanhydrid auf 140° C. entsteht Triacetylstärke: $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$, als eine amorphe, in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlösliche Masse, welche durch Jod nicht blau gefärbt wird.

Diastase verwandelt das Stärkemehl in Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, und in Dextrin: $C^6H^{10}O^5$. Findet die Einwirkung unter 65° C. statt, so wird hierbei das sogenannte Achroodextrin, welches durch Jodlösung nicht verändert wird, gebildet; als intermediäre Producte treten dabei auf Amylogen, Amylodextrin und Erythrodextrin. Findet die Einwirkung der Diastase auf Stärke bei einer über 65° C. liegenden Temperatur (70° C.) statt, so wird kein Achroodextrin gebildet, sondern neben relativ viel Isomaltose, nur Erythrodextrin, welches durch Jodlösung rothbraun gefärbt wird. Als intermediäre Producte treten in letzterem Falle nur Amylogen und Amylodextrin auf; als weiteres Umwandlungsproduct entsteht hierbei jedoch noch das Maltodextrin (nach C. J. Lintner nur ein Gemenge von Isomaltose und Dextrinen) als eine gummiartige, in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Masse.

Durch Einwirkung von Parotidenspeichel des Menschen wird Stärke in Isomaltose, von gemischtem Speichel in ein Gemisch von Maltose und Isomaltose (etwa 2 : 1) übergeführt. Wenig Speichel und kurze Einwirkungsdauer scheint die Bildung der Isomaltose zu befördern, durch viel Speichel und lange Einwirkungsdauer entsteht neben viel Maltose auch Traubenzucker. Auch durch Einwirkung von Bauchspeichel des Hundes und von Rindspankreas auf Stärke entsteht Isomaltose.

Kalkwasser, Barytwasser, sowie Bleiessig scheiden aus der verdünnten, klar filtrirten wässerigen Stärkelösung wenig charakterisirte

Metallverbindungen — **Amylate** — ab. Auch durch Gerbsäure wird eine wässerige Stärkelösung gefällt.

Bei der trockenen Destillation liefert die Stärke unter starker Aufblähung und Abscheidung von Kohle, Wasser, Kohlensäureanhydrid, Essigsäure, Aceton, Sumpfgas und andere Producte. Bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure (vergl. S. 321). Heisse Kaliumpermanganatlösung führt die Stärke in wasserlösliche, dextrinähnliche Körper von saurer Reaction über, welche durch Bleiessig und durch Alkohol fällbar sind. Wasserstoffsuperoxydlösung, die durch Ammoniak schwach alkalisch gemacht ist, verflüssigt kochenden Stärkekleister schon nach wenigen Minuten, unter Bildung von Amylogen, Amylodextrin und anderen dextrinartigen Stoffen.

Erkennung. Zur Erkennung der Stärke bedient man sich einestheils der Blaufärbung, welche sie durch wässerige Jodlösung erleidet (vergl. oben), anderentheils der charakteristischen Formen, die dieselbe bei der Betrachtung unter dem Mikroskope zeigt (vergl. unten).

Zur **Wasserbestimmung** in der Stärke trockene man 1 bis 2 g einer Durchschnittsprobe derselben, bei neutraler Reaction, zunächst bei 60° C., dann bei 110 bis 120° C. bis zum constanten Gewichte. Sauer reagirende Stärke ist zuvor mit Ammoniak zu neutralisiren, dann zunächst bei 40° C. und schliesslich bei 110 bis 120° C. zu trocknen.

Zur **Bestimmung der Stärke** selbst werden 3 g einer lufttrockenen Durchschnittsprobe mit 200 ccm Wasser verkleistert, mit 15 ccm Salzsäure vom specif. Gewichte 1,125 versetzt und die Mischung zwei Stunden lang am Rückflusskühler im schwachen Kochen erhalten. Nach dem Erkalten neutralisire man die Lösung mit Natronlauge, verdünne mit Wasser auf 500 ccm und bestimme in 25 ccm dieser Lösung den gebildeten Traubenzucker, wie dort angegeben ist. 100 Thle. des auf diese Weise ermittelten Traubenzuckers entsprechen 90 Thln. Kartoffelstärke, 90 Thln. Weizenstärke (jedoch nur in möglichst einprocentiger Zuckerlösung) und 93,5 Thln. Reisstärke (je wasserfrei: $C^6H^{10}O^5$, berechnet).

Die Bestimmung der Stärke kann auch indirect geschehen, indem man die übrigen Bestandtheile, wie Wasser, Asche, Fett (im Soxhlet'schen Apparate, s. Milch), Eiweiss (N-Gehalt, nach Kjeldahl bestimmt, × 6,25), Cellulose etc. procentisch ermittelt und dann das an 100 Fehlende als Stärke, bezüglich richtiger als Kohlehydrate (Mehl, Körnerfrüchte etc. enthalten neben Stärke kleine Mengen von Dextrin und Zucker) in Rechnung bringt.

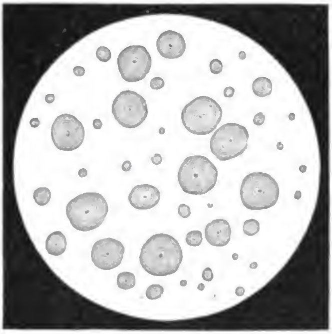
Weizenstärke.

Amylum tritici.

Um die Stärke aus den Weizenkörnern darzustellen, ist es erforderlich, dieselbe von den gleichzeitig vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandtheilen, dem Kleber, zu trennen. Diese Scheidung geschieht nach dem älteren Verfahren durch Gährenlassen des eingequellten und zerquetschten Weizens, nach dem neueren Verfahren von Martin durch mechanisches Auswaschen von Weizenmehl. Um nach dem älteren Verfahren den Kleber zu entfernen, überlässt man den zerquetschten Weizen mit Wasser je nach der Jahreszeit 2 bis 4 Wochen unter zeitweiligem Umrühren sich selbst. Die kleinen Mengen von Zucker, welche in dem Weizen vorhanden sind, gehen hierbei unter Entwickelung von Kohlensäure zunächst in alkoholische Gährung über. Der hierbei gebildete Alkohol

wird jedoch alsbald durch Oxydation in Essigsäure verwandelt. Durch Einwirkung des zum Theil sich zersetzenden Klebers findet auf Kosten einer kleinen Menge Stärkemehls gleichzeitig eine Milchsäure- und Buttersäuregährung (vergl. S. 236) statt. Die in Folge dieser Gährungsprocesse gebildeten Säuren, die Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure, lösen sowohl den zum Theil bereits zersetzten als auch den noch unverändert gebliebenen Kleber leicht auf, während das Stärkemehl und die Hülsen des Weizens im Wesentlichen unverändert bleiben. Aus der vergohrenen Masse wird alsdann das Stärkemehl in kupfernen, an der Peripherie durchlöcherten, langsam rotirenden Trommeln durch zufliessendes Wasser aus den zurückbleibenden Hülsen ausgewaschen und die hierbei resultirende milchige Flüssigkeit in Sammelbottichen hierauf sich selbst überlassen. Die Stärke setzt sich hierbei als ein compacter Bodensatz ab, auf dessen Oberfläche sich die noch beigemengten kleinen Mengen von Kleber und Hülsen ablagern. Letztere Verunreinigungen werden durch mechanisches Abreiben mit wenig Wasser leicht entfernt, hierauf wird die Stärke von Neuem durch Rührwerke in Wasser suspendirt, abermals, und zwar in gemauerten Kästen, zum Absetzen gebracht, schliesslich die compacte Masse in viereckigen Stücken ausgestochen, um nach entsprechender Zerkleinerung bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Wärme getrocknet zu werden. Der Weizen enthält 55 bis 65 Proc. Stärke.

Fig. 65.



Weizenstärke, 300fache Vergr.*)

Zur Gewinnung der Weizenstärke ohne Gährung wird Weizenmehl zu einem Teige angerührt und aus letzterem das Stärkemehl durch Auswaschen mit Wasser auf siebartigen Vorrichtungen entfernt. Der Kleber bleibt hierbei auf dem Siebe zurück. Die weitere Behandlung der hierbei resultirenden milchigen Flüssigkeit ist eine ähnliche, wie bei dem älteren Verfahren. Während jedoch bei dem älteren Verfahren der Kleber verloren geht, wird er bei dem Verfahren von Martin als werthvolles Nebenproduct gewonnen.

Eigenschaften. Die käufliche Weizenstärke bildet je nach der Art des Trocknens mehr oder minder regelmässig-prismatische oder unregelmässige, eckige Stücke, welche zerrieben ein zartes, mattes, bläulich-weisses, geruch- und geschmackloses Pulver liefern. Unter dem Mikroskope erscheint die Weizenstärke in Gestalt von linsen- oder nierenförmigen Körnern verschiedener Grösse. Die grossen Körner messen 0,035 bis 0,037 mm, die kleinen 0,008 mm im Durchmesser; Mittelformen zwischen beiden Grössen sind verhältnissmässig nur wenig vorhanden. Viele der Weizenstärkekörner zeigen unter Wasser betrachtet

*) Die mikroskopischen Abbildungen der verschiedenen Stärkearten sind auf Veranlassung des Verfassers von Herrn Apotheker Dr. Adolf Meyer für dieses Lehrbuch nach der Natur gezeichnet worden.

weder einen Kern, noch eine Schichtung, andere dagegen lassen einen centralen Kern und eine deutliche concentrische Schichtung wahrnehmen (siehe Fig. 65). Die nierenförmigen Körner zeigen bisweilen eine Längsspalte.

Prüfung. Die Reinheit der Weizenstärke charakterisirt sich zunächst durch die im Vorstehenden angegebenen äusseren und mikroskopischen Merkmale. Bei 110 bis 120^0 verliere sie nicht mehr als 20 Proc. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 0,5 bis 0,6 Proc. nicht. Die Reaction sei eine vollständig neutrale.

Kleberhaltige Weizenstärke kennzeichnet sich einestheils durch den Stickstoffgehalt derselben, anderentheils durch das Verhalten beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man 1 g Stärke mit 180 ccm Wasser zum Sieden und rührt den Kleister tüchtig mit einem Glasstabe um, so bildet sich bei Gegenwart von Kleber, nach Böttger, ein Schaum, der auch bestehen bleibt, wenn das Sieden aufhört. Bei kleberfreier Stärke verschwindet dagegen der Schaum, sobald das Sieden nachlässt.

Mit 100 Thln. kochenden Wassers liefere die Weizenstärke einen etwas milchigen, weissen, geruchlosen Schleim. Schüttelt man 1 Thl. Weizenstärke mit 10 Thln. eines Gemisches aus 2 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl und 1 Thl. Wasser, so resultirt nach einiger Zeit eine vollkommen geruchlose Gallerte. Beigemengte Kartoffelstärke würde sich hierbei durch einen eigenthümlichen, krautartigen Geruch bemerkbar machen. Kartoffelstärke, sowie andere fremde Stärkesorten lassen sich ferner an ihrer abweichenden Form unter dem Mikroskope (300- bis 400fache Vergrösserung) erkennen.

Die Weizenstärke findet eine ausgedehnte Verwendung zum Steifen der Wäsche, zum Leimen des Papieres, zur Herstellung der Appretur und der Schlichte in der Leinen- und Baumwollenindustrie, zur Herstellung von Puder, von Stärkegummi etc.

Kartoffelstärke.

Amylum solani tuberosi, Kraftmehl.

Die Fabrikation der Kartoffelstärke geschieht durch Zerreiben der sorgfältig gereinigten Kartoffeln, Auswaschen des Stärkemehls aus der breiartigen Masse auf siebartigen, terrassenförmig aufgestellten Vorrichtungen durch Wasser und Reinigen der so gewonnenen, in Wasser suspendirten Stärke durch Absetzenlassen, Abschaben und mechanisches Abreiben der auf der Oberfläche der compacten Stärkemasse sich ablagernden grauen schlammigen Schicht des durch die verschiedenen Siebe mit hindurchgegangenen Kartoffelmarks. Das so gereinigte Stärkemehl wird zur vollständigen Beseitigung der Beimengungen von Neuem in Wasser suspendirt und dann abermals durch Absetzenlassen etc. gereinigt, nachdem es zuvor ein sehr feines Sieb passirt hatte. Die Kartoffeln enthalten 16 bis 22 Proc. Stärke.

Eigenschaften. Die Kartoffelstärke bildet mattweise, leicht zu einem schwach glänzenden Pulver zerfallende Stücke. Der daraus dargestellte Kleister (1 : 100) zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, krautartigen Geruch und Geschmack aus. Der gleiche Geruch tritt in noch stärkerem Maasse hervor, wenn man die Kartoffelstärke mit verdünnter Salzsäure schüttelt (siehe Prüfung der Weizenstärke). Unter dem Mikroskope erscheint die Kartoffelstärke in ziemlich grossen, muschel-, ei- und birnförmigen Körnern, mit excentrischem, meist am schmäleren Ende gelegenem Kerne und sehr deutlicher excentrischer Schichtung (Fig. 66 a. f. S.). Die Grösse der Kartoffelstärkekörner schwankt zwischen 0,06 und 0,1 mm. Die kleinen Körner haben häufig eine kugelige Gestalt.

Prüfung. Die Kartoffelstärke besitze mattweisse Farbe und liefere (1 : 100) einen etwas milchigen, keine Cellulosepartikelchen absetzenden Schleim. Die beigemengte Cellulose (Kartoffelmark) wird noch sichtbarer, wenn man jenen Schleim nach Zufügung von 10 g Salzsäure (specif. Gew. 1,124) einige Zeit lang kocht.

Fig. 66.



Kartoffelstärke, 300fache Vergr.

Bei 110 bis 120° verliere sie nicht mehr als 20 Proc. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 0,5 bis 0,6 Proc. nicht.

Die Kartoffelstärke findet eine ähnliche Verwendung wie die Weizenstärke. In besonders ausgedehntem Maasse dient sie zur Herstellung von Dextrin und Traubenzucker. Zu letzterem Zwecke gelangt die Kartoffelstärke direct im feuchten Zustande als sog. grüne Stärke, mit einem Wassergehalte von 35 bis 45 Proc., zur Verwendung.

Als Kartoffelmehl bezeichnet man die durch Auslaugen vom Safte befreiten, dann getrockneten und gemahlenen Kartoffeln. Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Kartoffelstärke und Cellulose.

Arrowrootstärke.

Amylum marantae, Arrowroot, Marantastärke, Pfeilwurzelmehl.

Die Marantastärke oder das sogenannte westindische Arrowroot wird aus dem fleischigen Wurzelstocke von *Maranta arundinacea* gewonnen, einer der Familie der Marantaceen angehörenden, staudenartigen Pflanze, die ausser in ihrer ursprünglichen Heimath Westindien jetzt in vielen Tropenländern cultivirt wird. Das meiste Arrowroot liefert St. Vincent, Bermudas und Jamaica.

Die Marantastärke bildet ein feines, mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, durchsichtigen Schleim liefert. Unter dem Mikroskope erscheint die Marantastärke in ovaler, eiförmiger, jedoch nicht mathematisch regelmässiger Gestalt. Die einzelnen Körnchen haben einen Durchmesser von 0,01 bis 0,05 mm; sie sind mithin viel kleiner als die der häufig zur Verfälschung benutzten Kartoffelstärke. In den einzelnen Körnchen liegt der Kern meist gegen das stumpfere Ende zu, seltener in der Mitte. Die Schichtung ist eine sehr deutliche und zwar excentrische (Fig. 67 bis 69).

Unter der Bezeichnung ostindisches Arrowroot (Malabar-, Bombay-Tikorarrowroot), bisweilen auch fälschlicherweise als Marantastärke, kommt im Handel das Stärkemehl aus den Wurzelstöcken verschiedener Curcumaarten vor, besonders von *Curcuma leucorrhiza* und *C. angustifolia*. Das Curcumastärkemehl erscheint unter dem Mikroskope in flachen, elliptischen oder eiförmigen Körnchen, die an dem einen Ende abgestumpft sind, an dem anderen dagegen in eine stumpfe Spitze auslaufen (Fig. 70). Der Kern liegt ganz nahe

der Spitze. Die Schichtung ist in hohem Maasse, und zwar halbmondförmig, ausgeprägt.

Das brasilianische Arrowroot (Tapiocca-, Kassava-, Manihotstärke), welches aus den blausäurehaltigen (vermuthlich in Folge eines Gehaltes an

Fig. 67.



Arrowroot von St. Vincent, 300fache Vergr.

Fig. 68.



Arrowroot von St. Thomas, 300fache Vergr.

Fig. 69.



Arrowroot von Port Natal, 300fache Vergr.

Fig. 70.



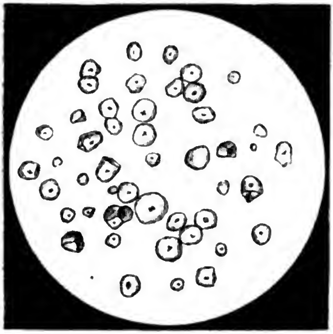
Arrowroot von Curcuma leucorrhiza, 300fache Vergr.

Amygdalin) Knollen von *Manihot utilissima*, einer in Brasilien heimischen Euphorbiacee, gewonnen wird, besteht ursprünglich aus 2, 3 oder 4 zusammenhängenden Körnchen, welche sich beim Trocknen von einander trennen und dann unter dem Mikroskope eine paukenförmige Gestalt zeigen. Häufig erscheinen die Körnchen an der Basis durch zwei oder vier einander sich

schneidende Flächen abgestumpft. Der Kern ist ein centraler und die Schichtung eine concentrische (Fig. 71).

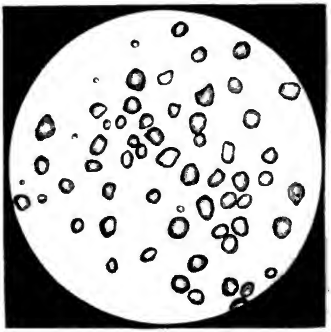
Prüfung. Das Arrowroot bilde ein mattweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit 100 Thln. kochenden Wassers einen dünnflüssigen, schwach bläulichweissen, geruchlosen Schleim liefert. Die mit 10 Thln. einer Mischung aus 2 Thln. Salzsäure (specif. Gewicht 1,124) und 1 Thl. Wasser zehn

Fig. 71.



Stärke von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Fig. 72.



Arowroot, falsches Kassavamehl, aus dem Stamm von Manihot utilissima, 300fache Vergr.

Minuten lang geschüttelte Marantastärke setze sich zum grössten Theil unverändert, pulverig, wieder ab; es entstehe hierbei weder eine Gallerte, noch trete ein krautartiger, auf Kartoffelstärke hinweisender Geruch auf.

Die Aechtheit der Marantastärke — nach der *Pharm. germ. Ed. I* soll nur das Stärkemehl von *Maranta arundinacea* arzneilich angewendet werden —, sowie die Abwesenheit fremder Stärkearten, besonders von Kartoffelstärke, ist durch die mikroskopische Prüfung (300- bis 400fache Vergrösserung) zu constatiren (vergl. obige Abbildungen).

Die Arrowrootstärke findet nur arzneiliche Anwendung.

Sago.

Die Sagostärke wird aus dem Stammmarke der auf den südasiatischen und australischen Inseln weit verbreiteten Sagopalmen, besonders des *Metroxylon Sagu*, gewonnen. Zu diesem Zwecke wird das Stärkemehl aus dem Marke der zerkleinerten Stämme, ähnlich wie bei der Darstellung der Kartoffelstärke, durch Wasser ausgewaschen und durch Abschlämmen und Coliren gereinigt. Um die so gewonnene Palmenstärke oder das Sagomehl in den gekörnten Zustand: Sagokörner, überzuführen, wird es noch feucht durch Siebe von verschiedener Maschenweite gedrückt; die auf diese Weise erhaltenen eckigen Körner werden alsdann auf sehr primitiv eingerichteten Schüttelvorrichtungen abgerundet, die gleich grossen Stücke durch Absieben von einander getrennt und letztere schliesslich auf eisernen Pfannen bei gelindem Kohlenfeuer und

unter fortwährendem Umrühren getrocknet. Hierbei wird ein Theil des Stärkemehls verkleistert, wodurch der Rest der Stärke zu durchscheinenden, harten Körnern zusammenklebt.

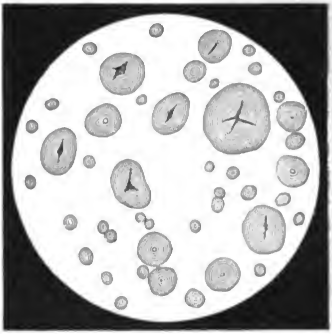
Der Sago, welcher somit aus zum Theil unveränderten, zum Theil verkleisterten Palmstärkekörnern besteht, kommt in mehreren nach Farbe, Feinheit und Herkunft unterschiedenen Sorten im Handel vor. Der ostindische

Fig. 73.



Stärke von ächtem Sago, partiell verkleistert, 300fache Vergr.

Fig. 74.



Roggenstärke, 300fache Vergrösserung.

Sago bildet gewöhnlich harte, runde, etwa hirsekorngrosse, durchscheinende Körnchen von rein weisser (Perlsago), gelblicher oder röthlicher Farbe. In Wasser quellen die Sagokörner allmälig auf und es können dann leicht die charakteristischen Formen der Stärkekörner (Fig. 73) erkannt werden. Die Palmstärkekörner besitzen eine unregelmässig eirunde Gestalt. Häufig sind sie etwas verlängert, auch wohl an dem einen Ende abgeflacht. Ihr Durchmesser beträgt 0,03 bis 0,07 mm. Der Kern ist meist excentrisch, ebenso auch die deutlich hervortretende Schichtung. Viele der Palmstärkekörner sind eigenthümlich zusammengesetzt, indem an dem Hauptkorne noch ein oder zwei höckerartige, flachgewölbte Nebenkörner angewachsen sind (Fig. 73 a).

Der inländische, aus Kartoffelstärke fabricirte Sago, welcher häufig dem ächten substituirt wird, besteht ganz aus aufgequollenen Stärkekörnern, deren mikroskopische Form leicht den Ursprung derselben erkennen lässt.

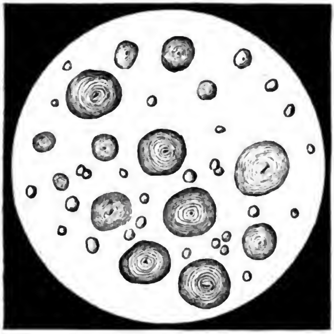
Die Stärkekörner des Roggens und der Gerste haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen des Weizens. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als grosse und kleine, linsenförmige Körnchen, die nur verhältnissmässig wenig Uebergänge zwischen beiden Grössen zeigen. Der Durchmesser der grösseren Roggenstärkekörner beträgt 0,037 bis 0,053 mm, der der grösseren Gerstenstärkekörner 0,026 mm. Der Kern ist ein centraler, die Schichtung eine concentrische. Die Gerstenstärkekörner und besonders die Roggenstärkekörner zeigen häufig eine drei- bis vierstrahlige Kernspalte (Fig. 74 bis 75 a. f. S.).

Die Haferstärke besteht aus kugeligen oder eiförmigen, aus vielkantigen oder gerundeten, kernlosen Theilkörnchen zusammengesetzten Körnern

von 0,02 bis 0,04 mm Durchmesser. Die neben den zusammengesetzten Körnern vorkommenden einfachen Körner haben ebenfalls kugelige oder eiförmige Gestalt (Fig. 76).

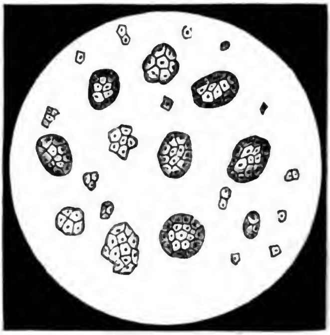
Die **Maisstärke** erscheint unter dem Mikroskope als eckige, zum Theil auch abgerundete Körner von 0,01 bis 0,03 mm Durchmesser. Dieselben zeigen meist einen strahligen oder sternförmigen Kern, aber keine Schichtung (Fig. 77).

Fig. 75.



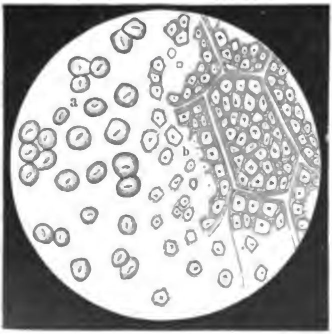
Gerstenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 76.



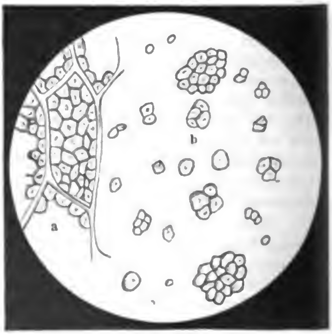
Haferstärke, 300fache Vergr.

Fig. 77.



Maisstärke, 300fache Vergr.
a. aus dem äusseren, hornartigen Theile.
b. aus dem inneren, mehligen Theile.

Fig. 78.

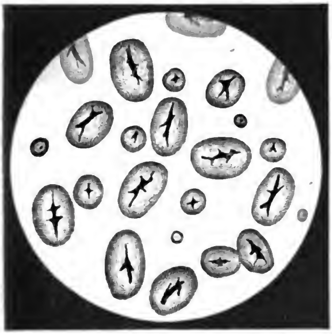


Reisstärke, 300fache Vergrösserung.
a. ein Stück Zellgewebe.
b. freie Stärkekörner.

Zur Gewinnung der Maisstärke werden die eingeweichten, zuvor während kurzer Zeit in schwache Gährung versetzten Maiskörner zerquetscht, die Masse in einen gleichmässigen Brei verwandelt und alsdann die Stärke, ähnlich der Weizenstärke, in Cylindersieben oder in Waschtrommeln ausgewaschen. Um

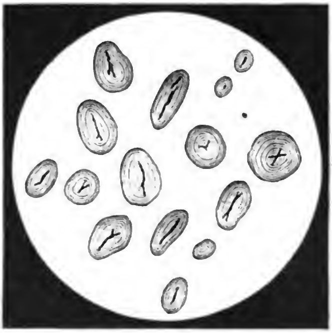
die so erhaltene milchige Flüssigkeit von dem beigemengten Kleber vollständig zu befreien, lässt man dieselbe über eine lange, aus Schiefertafeln zusammengefügte, wenig geneigte schiefe Ebene fliessen. Hierbei setzen sich die specifisch schwereren Stärkekörner zunächst zu Boden, während die leichteren Proteïnstoffe weiter fortgeführt werden. Oder man rührt die rohe Maisstärke wieder-

Fig. 79.



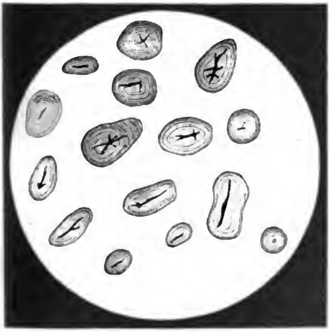
Bohnenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 80.



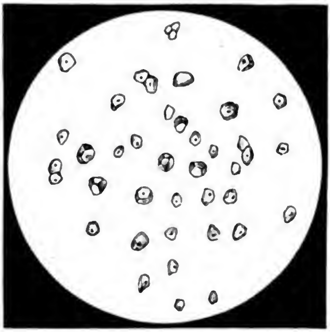
Erbsenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 81.



Linsenstärke, 300fache Vergr.

Fig. 82.



Hirsestärke, 300fache Vergr.

holt mit Wasser in Quirlbassins auf und lässt absetzen. Die Verunreinigungen scheiden sich hierbei auf der Oberfläche der sich zunächst als compacte Masse absetzenden Stärke aus und können daher durch Abwaschen mit wenig Wasser entfernt werden. Bisweilen wird der in den Quirlbassins suspendirten Rohstärke auch etwas Natronlauge zugesetzt. Hierdurch bewirkt man, dass sich der Kleber und die sonstigen Verunreinigungen rasch als gefärbte Schicht ab-

setzen, so dass die längere Zeit suspendirt bleibende Stärke davon abgelassen werden kann. Der Mais enthält 56 bis 60 Proc. Stärke.

Die Maisstärke findet zu ähnlichen Zwecken wie die gewöhnliche Stärke Verwendung. In fein pulverisirtem Zustande dient sie unter dem Namen Maizena als Nahrungsmittel.

Die Reisstärke, *Amylum oryzae*, besteht aus einfachen und zusammengesetzten Stärkekörnern. Die einfachen Reisstärkekörnchen sind sehr kleine, scharf vielkantige, häufig mit starker Kernhöhle versehene Gebilde; die zusammengesetzten bilden eiförmige, aus scharfen Theilkörnchen bestehende Massen (Fig. 78 a. S. 798). Der Reis enthält 70 bis 75 Proc. Stärke.

Die Darstellung der Reisstärke, welche jetzt vielfach zum Steifen der Wäsche und auch als Nahrungsmittel dient, geschieht ähnlich wie die der Maisstärke. Das Aufweichen der Reiskörner geschieht jedoch unter Umrühren durch Wasser, dem $1/3$ bis $1/2$ Proc., bisweilen auch 1 bis 1,25 Proc. Natriumhydroxyd zugesetzt ist. Zur Reinigung der Rohstärke dienen Quirlbassins (siehe oben) oder Centrifugen, welche in ähnlicher Weise wirken, wie die Absatzvorrichtungen.

Die aus den Samen der Hülsenfrüchte, der Bohnen (Fig. 79 a. v. S.), Erbsen (Fig. 80 a. v. S.) und Linsen (Fig. 81 a. v. S.), gewonnene Stärke besteht aus eiförmigen oder nierenförmigen 0,03 bis 0,08 mm im Durchmesser haltenden, einfachen Körnern mit centraler Kernhöhle und deutlicher centraler Schichtung. Die Kernhöhle ist häufig als ein unregelmässiger, rissiger Spalt entwickelt (Fig. 79 bis 81 a. v. S.).

Der in den Hülsenfrüchten enthaltene Kleber zeichnet sich durch einen eigenthümlichen, unangenehmen, krautartigen Geruch aus. Letzterer macht sich namentlich dann bemerkbar, wenn man das betreffende Mehl mit warmem Wasser anrührt. Diese Eigenthümlichkeit dient zur Erkennung des Mehles von Hülsenfrüchten in dem Mehle der Cerealien.

Die Stärkekörner der Hirse (Fig. 82 a. v. S.) und des Buchweizens (Fig. 83) kennzeichnen sich durch ihre eigenthümliche, eckige Gestalt. Versetzt man 1 g Buchweizenmehl mit 2 g concentrirter Kalilauge und dann mit Wasser bis zur Kleisterbildung, so tritt eine dunkelgrüne, auf Zusatz von Salzsäure in Roth übergehende Färbung ein.

Die charakteristische Form, welche die verschiedenen Stärkesorten unter dem Mikroskope zeigen, ist für die Prüfung und Unterscheidung der verschiedenen Mehlsorten von grossem Werthe.

Mehl.

Unter der Bezeichnung „Mehl" versteht man den durch den Mahlprocess zerkleinerten Inhalt der Getreidekörner, namentlich des Weizens, des Roggens und der Gerste.

Die Bestimmung der Einzelbestandtheile des Mehles erstreckt sich gewöhnlich auf die Ermittelung des Wassergehaltes, des Gehaltes an Stickstoffsubstanz, Fett, Holzfaser, Asche und stickstofffreier Substanz (Kohlehydrate).

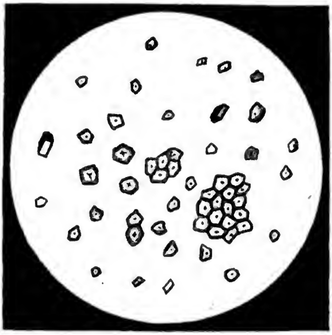
Der Wassergehalt ist durch Trocknen von 3 bis 5 g Mehl bei 100 bis 110° C. zu ermitteln. Derselbe beträgt bei den Cerealienmehlen im Mittel 14,5 Proc. Die Aschenmenge, aus 3 bis 5 g (obiger Probe) zu bestimmen, beträgt bei feineren Cerealienmehlen 0,5 bis 0,8 Proc., bei gröberen 1,0 bis 1,5 Proc.

Die Stickstoffsubstanz wird ermittelt, indem man in 1 bis 1,5 g Mehl nach Kjeldahl (siehe S. 13) den Stickstoffgehalt bestimmt und letzteren mit 6,25 multiplicirt.

Der Fettgehalt ist durch drei- bis vierstündige Extraction von 5 bis 10 g Mehl mit Aether im Soxhlet'schen Extractionsapparate (siehe Milch) zu bestimmen.

Cellulose. 2,5 bis 3 g Mehl werden mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure von 25 Proc. 2 bis 3 Stunden, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, gekocht, das Ungelöste wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, schliesslich mit Alkohol und mit Aether ausgewaschen und dann bei 100° C. getrocknet. Nöthigenfalls kann die so ermittelte Cellulose noch verascht und die Asche in Abzug gebracht werden.

Fig. 83.



Buchweizenstärke, 300fache Vergr.

Die stickstofffreie Substanz des Mehles (Kohlehydrate) setzt sich im Wesentlichen aus Stärke zusammen, der jedoch kleine Mengen von Dextrin und Zucker beigemengt sind. Die Menge dieser Kohlehydrate wird gewöhnlich aus der Differenz ermittelt, indem man die vorstehenden Bestimmungen ausführt, die dabei erzielten Werthe in Procenten ausdrückt und das an 100 Fehlende als Kohlehydrate in Rechnung bringt.

Annähernd kann auch die Menge der Kohlehydrate des Mehles ermittelt werden, indem man in dem Filtrate von der Cellulosebestimmung die Menge des gebildeten Traubenzuckers ermittelt und letzteren auf Stärke berechnet (siehe S. 791).

Prüfung des Mehles. Hierbei ist zunächst die Gleichmässigkeit und die Farbe, namentlich nach dem Festdrücken mit einem Löffel, der Geruch: angenehm erfrischend, nicht säuerlich oder muldrig —, und der Geschmack: süsslich, nicht säuerlich oder bitter, nicht dumpfig oder knirschend —, ins Auge zu fassen. Beim Drücken in der Hand balle es sich leicht zusammen; es enthalte keine Milben.

Hierauf führe man eine Wasser- und Aschenbestimmung aus und prüfe eine Probe auf die Identität unter dem Mikroskop, unter Berücksichtigung eines Vergleichsobjects oder vorstehender Abbildungen von Stärke.

Ueber die eventuelle Prüfung auf anorganische Beimengungen, auf Alaun, Zinksulfat und Kupfersulfat siehe I. anorgan. Theil, S. 652, 707, 863, 898.

Zur Beurtheilung des Feinheitsgrades des Mehles, drücke man dasselbe in einen Theelöffel ein und bringe es alsdann derartig auf eine weisse Porcellanplatte oder Glasplatte mit weisser Unterlage, dass die Form des Löffels mit vollständig glatter Oberfläche erhalten bleibt. Hierauf lasse man aus einer Pipette so viel alkoholischer Phloroglucinlösung (etwa 1 Proc.), die mit etwas starker Salzsäure versetzt ist, auf das Mehl fliessen, dass die Oberfläche eben durchfeuchtet ist. Nach Verlauf von sehr kurzer Zeit färbt sich

das Mehl je nach seinem Feinheitsgrade blassrosa bis dunkelroth, wobei die Schalentheilchen sehr deutlich hervortreten. Die gleiche Reaction ist zum Vergleich unter den nämlichen Bedingungen mit Mehl von bekanntem Feinheitsgrade auszuführen (M. Holz).

Wasserbindende Kraft. Eine genügende Menge Mehl wird mit einem Löffel eingedrückt, in diese Vertiefung werden dann 10 ccm Wasser gebracht und in letzteres mit einem Glasstabe so viel Mehl eingerührt, dass sich eine compacte Masse bildet. Letztere wird hierauf auf die mit Mehl bestreute Hand genommen, und in dieselbe noch so viel Mehl eingeknetet, dass sich ein steifer, leicht knetbarer, durchaus nicht mehr anhaftender Teigklumpen bildet. Dieser wird dann gewogen. Bedeutet G das Gewicht dieses Klumpens, W die wasserbindende Kraft, d. h. die Menge Wasser, welche 100 Thle. Mehl aufnehmen können, so ergiebt sich:

$$(G - 10):10 = 100:W \quad \text{oder} \quad W = \frac{1000}{G - 10}.$$

Im Mittel beträgt $W = 50$ Proc. (das Gewicht des obigen Teigklumpens somit 30 g). Bei Weizenmehl beträgt W bis zu 60 Proc., bei Roggenmehl bis zu 52,5 Proc.

Kleber. Für die Beurtheilung der Backfähigkeit des Weizenmehles ist eine qualitative und quantitative Prüfung des Klebers von Wichtigkeit.

a) Der oben erhaltene Teigklumpen wird unter einem dünnen Wasserstrahle so lange vorsichtig ausgeknetet, bis das Wasser nicht mehr weiss abläuft.

b) 100 g Mehl werden mit 40 g Wasser zu einem Teig geknetet, letzterer $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen und dann in einem Stück Leinwand unter einem dünnen Wasserstrahle so lange ausgeknetet, bis das Wasser nicht mehr weiss abfliesst. Der nach a) oder b) übrigbleibende Kleber ist feucht (nach sorgfältigem Abtropfen) zu wägen. Gutes Weizenmehl liefert 28 bis 30 Proc., jedenfalls nicht unter 25 Proc. feuchten Klebers.

Der Kleber aus gutem Weizenmehle bildet eine gelbliche, zähe, zu dünnen Strängen ausziehbare, am trockenen Finger klebende, geruchlose Masse. Verdorbenes Mehl liefert einen leicht zerreissenden, nicht zähe zusammenhängenden Kleber. Aehnlich verhält sich der Kleber aus einem Gemisch von Weizen- und Roggenmehl, sowie aus einem Gemisch von Weizen- und Bohnenmehl (Castormehl).

Bohnenmehl, welches leicht unter dem Mikroskop an der Form der Stärkekörner zu erkennen ist, färbt den Kleber grauroth, bezüglich dunkler als der normale Kleber und verleiht demselben einen eigenartigen Geruch und Geschmack (bohnen- oder krautartig). Erbsenmehl dürfte im Weizenmehl kaum vorkommen; dasselbe färbt den Kleber grünlich und ertheilt ihm ähnlichen Geruch und Geschmack wie das Bohnenmehl.

Backfähigkeit. a) Eine, wie oben erörtert ist, hergestellte Teigkugel werde mit einem Fliesspapierhut bedeckt an der Luft liegen gelassen. Teig aus gutem Mehl trocknet schon nach wenigen Stunden an der Oberfläche ab, Teig aus verdorbenem Mehl trocknet schlecht ab, zeigt feuchte Oberfläche und bisweilen Neigung zum Zerfliessen.

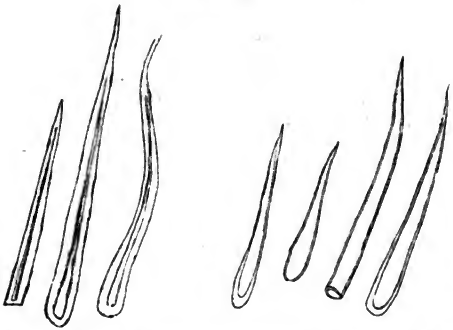
b) Man stelle von dem zu prüfenden Mehle ein Probegebäck her.

c) 10 g Mehl werden mit 50 g kalten Wassers in einem Becherglase zu einem gleichmässigen Brei angerührt und dann allmälig auf 60° C. erwärmt. Gutes Mehl liefert hierbei einen steifen, sich längere Zeit unverändert haltenden Kleister, schlechtes Mehl dagegen keinen regulären Kleister oder doch nur vorübergehend. Letzterer verflüssigt sich bald zur Consistenz eines dünnen Syrups.

Säuregehalt. Der Säuregehalt des Mehles sei ein möglichst geringer; frische Mehle enthalten wenig, alte Mehle mehr Säure. Da über den Säuregehalt des Mehles bisher keine Normen existiren, verwende man als Vergleichsobject ein notorisch gutes Mehl. 25 g Mehl werden mit Alkohol von 50 Proc. gleichmässig angerieben, in einen 250 ccm-Kolben gebracht, mit Alkohol von 50 Proc. bis zur Marke aufgefüllt und sechs Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf filtrire man und titrire 50 ccm des Filtrats (= 5 g Mehl) mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Man drücke den Säuregehalt von 100 g Mehl in Procenten Milchsäure aus (56 g KOH = 90 g $C^3H^6O^3$).

Billigere Mehle. I. Weizenmehl. a) Kartoffelmehl ist unter dem Mikroskope leicht durch die Form der Stärkekörner kenntlich (mit verdünnter Jodlösung befeuchtet). Rührt man 1 Thl. Mehl mit 10 Thln. Salzsäure (2 Thln. HCl von 25 Proc., 1 Thl. Wasser) an, so zeigt Kartoffelmehl einen eigenthümlich krautartigen Geruch. b) Reismehl, Maismehl, Buchweizenmehl

Fig. 84.



Weizenhaare, 300fache Vergr. Roggenhaare, 300fache Vergr.

kennzeichnen sich unter dem Mikroskope durch die Form der Stärkekörner ebenso auch c) Bohnenmehl (Castormehl). Letzteres charakterisirt sich auch durch die Beschaffenheit und den Geruch des Klebers (s. oben), sowie durch den hohen Stickstoffgehalt (Weizenmehl = 10 bis 11 Proc., Bohnenmehl = 23,6 Proc. Stickstoffsubstanz, d. h. N × 6,25).

II. Roggenmehl. a) Schwarzes Weizenmehl. Sowohl Weizen-, als auch Roggenmehl enthalten stets eine gewisse Menge von den Haaren, die auf der Oberfläche der Körner sitzen. Letztere unterscheiden sich nach Wittmack unter dem Mikroskope durch die Stärke der Wandung und die Weite des Lumens. Weizen zeigt dickwandige Haare mit engem Lumen (Wandstärke = 7 mkm, Lumen = 1,4 bis 2 mkm Durchmesser); Roggen zeigt dünnwandige Haare mit weitem Lumen (Wandstärke = 3 bis 4 mkm, Lumen = 7 mkm Durchmesser) (Fig. 84). Um diese Haare leichter sichtbar zu machen, koche man eine Probe Mehl zwei bis drei Stunden lang mit verdünnter Salzsäure (siehe obige Cellulosebestimmung), lasse absetzen und prüfe den Absatz unter dem Mikroskope, nach Färbung mit Anilinsulfatlösung.

Man rühre ferner 1 g Mehl mit 50 ccm Wasser in einem dünnwandigen Becherglase zu einem gleichmässigen Breie an, erwärme denselben unter Umrühren im Wasserbade auf 62,5° C. und kühle dann sofort durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Die Roggenstärkekörner erscheinen dann unter dem Mikroskope fast sämmtlich aufgequollen und formlos geplatzt (sehr wenige sind nur noch intact), wogegen die Weizenstärkekörner grösstentheils unverändert bleiben (Wittmack). Man führe jedoch neben einander drei Proben aus: 1. mit reinem Weizenmehle, 2. mit reinem Roggenmehle, 3. mit dem zu prüfenden Mehle, ferner untersuche man auch die verkleisterte Masse unter dem Mikroskope auf die Gestalt der Haare, welche meist als Schaum obenauf schwimmen.

b) Hülsenfrüchte (Bohnen-, Erbsenmehl). Man untersuche die Form der Stärkekörner unter dem Mikroskope und rühre das Mehl mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) an: eigenartiger Leguminosengeruch.

c) Mutterkorn (siehe dort).

d) Gerstenmehl. Man äschere 2 bis 3 g Mehl ein, rühre die Asche mit Salzsäure an und prüfe unter dem Mikroskope: wellige, verkieselte Epidermiszellen. Die Benutzung eines Vergleichsobjectes ist nothwendig.

Unkräuter. Unkräuter rufen Färbung des Mehles oder das Vorhandensein von gefärbten Punkten hervor (man drücke das Mehl mit einem Löffel glatt und prüfe mit der Lupe). Zur weiteren Kennzeichnung koche man eine Mehlprobe zwei bis drei Stunden mit verdünnter Salzsäure (siehe obige Cellulosebestimmung), lasse absetzen und prüfe diesen Absatz mikroskopisch unter Benutzung von Vergleichsobjecten. Vergl. auch Saponin und Rhinanthin.

Kindermehle.

Als „Kindermehle" bezeichnet man Gemenge von condensirter Milch mit Mehl (Cerealien- oder Leguminosenmehl), welches zum Theil durch Erhitzen mit wenig Säure auf 100 bis 125° C. in Dextrin übergeführt ist. Dieselben sollen als Ersatz der Muttermilch dienen. Ein Kindermehl von folgender Zusammensetzung würde nach J. König diesem Zwecke am besten dienen: Wasser 6 Proc., Stickstoffsubstanz 15 Proc., Fett 5 Proc., lösliche Kohlehydrate 50 Proc., unlösliche Kohlehydrate 20 Proc., Holzfaser 0,5 Proc., Asche 2,5 Proc., P^2O^5 1 Proc.

Die Untersuchung der Kindermehle erstreckt sich auf die Ermittelung der Menge obiger Substanzen, wobei Wasser, Asche, Fett, Stickstoffsubstanz und Cellulose ebenso wie im Mehle (siehe oben) bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure (mittelst Ammoniummolybdat) dient die Asche. Zur Ermittelung der löslichen Kohlehydrate schüttle man 5 g Kindermehl mit 200 ccm heissem Wasser gleichmässig an, lasse unter häufigem Umrühren zwei bis drei Stunden stehen, setze 50 ccm Alkohol von 90 Proc. zu, lasse absetzen, filtrire, dampfe 50 ccm des Filtrates (= 1 g Kindermehl) in einem gewogenen Schälchen zur Trockne ein und trockne den Rückstand bei 100 bis 110° C. bis zum constanten Gewichte. Die unlöslichen Kohlehydrate pflegt man aus der Differenz zu bestimmen, nachdem die übrigen Bestandtheile procentisch ermittelt sind.

Proteïnmehle existiren im Handel in zwei Arten, die 8 bis 9 Proc. Stickstoff enthalten: das Aleuronatmehl von Hundthausen, welches aus dem bei der Weizenstärkefabrikation nach Martin (s. S. 792) abfallenden Kleber gewonnen wird, und das Proteïnmehl von Nördlinger. Letzteres

wird aus den Rückständen der Oelfabrikation (den Oelkuchen), die grosse Mengen von Proteïn und Kohlehydraten enthalten, dargestellt. Zur Entfernung der freien Fettsäuren extrahirt man die gepulverten Oelkuchen mit Alkohol, eventuell röstet man auch dieselben und laugt sie mit Wasser aus. Die noch vorhandenen Schalentheile werden mechanisch beim Mahlen entfernt. Als Endproduct ergeben sich sehr stickstoff- und fettreiche Mehle, welche als Zusätze zu den gewöhnlichen Mehlen Verwendung finden.

Brod.

Als „Brod" bezeichnet man einen aus Mehl und Wasser bereiteten steifen Teig, welcher in Folge der durch Sauerteigzusatz veranlassten Kohlensäureentwickelung gelockert und hierauf durch genügendes Erhitzen gebacken ist. Der dem Brodteig zugesetzte Sauerteig (in Gährung übergegangener, mit Hefe versetzter, älterer Brodteig) enthält verschiedene Saccharomyces- und Bacterienarten. Die Saccharomyces-(Hefe-)arten spalten den Zucker des Mehles in Alkohol und Kohlensäureanhydrid, welches den Teig auflockert; die Bacterienarten, im Verein mit der im Sauerteig gebildeten Milchsäure etc. bedingen eine theilweise Lösung und Umwandlung des Klebers, sowie auch der Stärke.

Prüfung des Brodes. Dasselbe sei schön gewölbt, die Rinde glatt und braun (nicht zu hell und nicht zu dunkel), nicht abrindig und nicht wasserstreifig. Angeschnitten, zeige es einen angenehmen, nicht sauren Geruch. Es besitze lockere, elastische, kleinporige Beschaffenheit, sei nicht bröcklig oder klebrig, zeige eine der Qualität entsprechende Farbe und ein richtiges Verhältniss von Rinde zur Krume.

Ausser den obigen äusseren Merkmalen kommen noch folgende Punkte bei der Werthschätzung des Brodes in Frage: Wassergehalt. 50 bis 100 g Krume aus der Mitte des Brodes werden zerkleinert, gemischt und dann hiervon 5 bis 10 g bei 100 bis 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Feines Weizenbrod enthält 35 bis 36 Proc., gröberes Weizenbrod 40 Proc., Roggenbrod 40 bis 45 Proc., Pumpernickel 43 Proc., Commisbrod 40 bis 43 Proc. Wasser. Asche ist im Weizenbrod 1 bis 1,2 Proc., im Roggenbrod 1 bis 1,5 Proc., im Pumpernickel und im Commisbrode 1,5 Proc. enthalten.

Kleie (Cellulose) ist wie im Mehl zu bestimmen (aus Krume). Weizenbrod enthält 0,3 bis 0,4 Proc., Roggenbrod 0,5 Proc., Pumpernickel 1 Proc., Commisbrod 1,5 Proc. Cellulose.

Zur Bestimmung des Säuregehaltes (im Wesentlichen von Milchsäure und Essigsäure herrührend) zerkleinere man 50 g Brodkrume, übergiesse sie in einem Becherglase mit 200 ccm heissen Wassers, lasse bedeckt erkalten und alsdann die Mischung mehrere Stunden lang möglichst kühl stehen. Hierauf zerreibe man den Brodbrei fein in einem Porcellanmörser, füge 2 bis 3 ccm Phenolphtaleïnlösung (von 2 Proc.) zu und titrire unter Umrühren mit $^1/_{10}$-, bezüglich mit Normalkalilauge bis zur bleibenden schwachen Rosafärbung. Jedes Cubikcentimeter Normalkalilauge, welches unter diesen Bedingungen zur Sättigung von 100 g frischer Brodkrume verbraucht wird, entspricht nach K. B. Lehmann einem Säuregrade. Nach demselben Autor ist Brod von 1 bis 2 Säuregraden als nicht sauer, von 2 bis 4 Säuregraden als schwach säuerlich, von 4 bis 7 Säuregraden als schwach sauer, von 7 bis 10 Säuregraden als kräftig sauer, von 10 bis 15 Säuregraden als stark sauer, von 15 bis 20 Säuregraden als äusserst stark sauer zu bezeichnen.

Fremde Mehle sind im Brod nur schwierig nachweisbar, man prüfe daher das verwendete Mehl (siehe dort). Unkräuter machen sich häufig schon durch die Farbe des Brodes bemerkbar; sonst prüfe man den Rückstand von der Cellulosebestimmung mikroskopisch (vergl. Mehl). Ueber den Nachweis von anorganischen Stoffen, Alaun, Zink-, Kupfersulfat siehe Mehl, über den Nachweis von Mutterkorn, Melampyrum siehe dort.

Stärkeähnliche Stoffe: $(C^6H^{10}O^5)^n$.

Als stärkeähnliche Stoffe bezeichnet man einige organische Verbindungen der Formel $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche in ihren Eigenschaften in der Mitte stehen zwischen der Stärke und den Gummiarten. Sie zeigen nicht die organisirte Structur wie die Stärke, liefern mit Wasser gekocht keinen Kleister und erleiden durch Jodlösung keine Blaufärbung. Zu diesen stärkeähnlichen Stoffen zählt das Inulin, das Lichenin, das Glycogen, das Paraamylum etc.

Inulin: $C^6H^{10}O^5 + xH^2O$ (Helenin, Alantin, Dahlin, Synantherin), findet sich an Stelle von Stärke in den unterirdischen Theilen vieler Compositen; besonders reich sind daran die mehrjährigen Wurzeln von *Inula helenium*, *Taraxacum officinale*, *Carlina acaulis*, *Cichorium intybus*, die Knollen der Dahlien, der Helianthusarten etc., namentlich im Herbst. Auch in dem fleischigen Stamme der Cacalia- und Kleiniaarten, in dem Stamme von Muschia ist Inulin in beträchtlicher Menge enthalten. Das Inulin ist in den lebenden Pflanzen nur im gelösten Zustande vorhanden (im Zellsaft), erst beim Trocknen der Pflanzentheile scheidet es sich als feinkörniges Pulver oder als unregelmässig eckige und glasige Massen, aus Alkohol oder Glycerin auch in Form von Sphärokrystallen ab.

Zur Darstellung des Inulins zerreibt man die Knollen von Dahlien oder von *Helianthus tuberosus* zu einem gleichmässigen Brei und wäscht daraus auf einem feinen Haarsiebe unter einem schwachen Strahle kalten Wassers das Inulin aus. Aus der abfliessenden milchigen Flüssigkeit setzt sich allmälig das Inulin ab. Scheidet es sich zu langsam ab, so erhitzt man die gesammte Flüssigkeit zum Kochen, trennt das abgeschiedene Eiweiss durch Coliren und stellt alsdann die Lösung einige Tage bei Seite.

Schneller erfolgt die Abscheidung des Inulins aus dieser Lösung, wenn man dieselbe in einer Kältemischung zum Gefrieren bringt. Nach dem Aufthauen scheidet sich alsdann das Inulin zunächst als ein gefärbter Niederschlag ab; derselbe ist zur weiteren Reinigung in heissem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren und dann abermals zum Gefrieren zu bringen. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis sich das Inulin rein weiss ausscheidet, und ist letzteres schliesslich mit Alkohol auszuwaschen.

Bei Anwendung letzterer Darstellungsmethoden können die zerkleinerten Dahlia- oder Helianthusknollen, oder auch die Wurzel von *Inula helenium* direct mit Wasser, unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat (um die Einwirkung der Pflanzensäuren auf das Inulin zu verhindern), ausgekocht werden.

Das Inulin bildet ein weisses, stärkeähnliches, aus mikroskopischen Kugeln (doppelt brechenden Sphärokrystallen) bestehendes Pulver oder eine hornartige, mattweisse Masse ohne Geruch und Geschmack. Im lufttrockenen Zustande enthält es 10 bis 11 Proc. Wasser. Bei 100° C. getrocknet, besitzt es die Zusammensetzung $6(C^6H^{10}O^5) + H^2O$. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich (0,02 : 100), leicht dagegen in kochendem. In Alkohol ist es nahezu, in Aether vollständig unlöslich. Die wässerige Lösung dreht die Polarisationsebene

nach links: $\alpha_D = -36,57^0$. Die heisse wässerige Lösung des Inulins bildet beim Erkalten keinen Kleister. Jodlösung färbt das Inulin gelb. Mit verdünnter Schwefelsäure, oder längere Zeit mit Wasser gekocht, geht es in Fruchtzucker über. Salpetersäure verwandelt es in Ameisensäure, Glycolsäure, Oxalsäure und Traubensäure. Fehling'sche Kupferlösung wird nicht durch Inulin reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird das Inulin schon bei niedriger Temperatur unter Bildung von Inulinsulfosäure geschwärzt. Beim Erhitzen auf 165° C., beim Erhitzen mit Glycerin, sowie beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Inulin, ähnlich wie die Stärke, dextrinartige, linksdrehende Producte: Pyroinulin, Metinulin, Lävinulin, Inulinoid. Das Inulinoid soll auch in den unreifen Dahlia- und Helianthusknollen vorkommen.

Das Inulin findet Verwendung zur Herstellung von Brod für Diabetiker.

Nach Tanret finden sich in den Topinamburknollen und in der Sonnenblume, neben Inulin, noch zwei demselben nahestehende Kohlehydrate, das Pseudoinulin und das Inulenin, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumverbindungen vom Inulin unterscheiden. Das Pseudoinulin: $6C^6H^{10}O^5 + H^2O$, ist in der Form und dem Verhalten dem Inulin äusserst ähnlich. Das Inulenin: $5C^6H^{10}O^5 + H^2O$, bildet feine Nadeln, die in kaltem Barytwasser löslich sind.

Irisin (Phleïn) findet sich in einer Menge von mehreren Procenten in den im Februar und März gesammelten Rhizomen von *Iris Pseudacorus*. Es wird aus dem wässerigen, durch Bleiessig und hierauf durch H^2S gefällten Auszuge durch Alkohol abgeschieden. Weisses, stärkeähnliches Pulver, welches mit wenig kalten Wassers einen kleisterähnlichen Brei bildet, der sich jedoch bei gelindem Erwärmen klar auflöst. 100 Thle. der kalten wässerigen Lösung enthalten 3,26 Thle. wasserfreien Irisins. Die Lösung ist stark linksdrehend. Für eine Lösung von 2 Proc. bei 22° C. ist $\alpha_D = -49,9^0$. Jodlösung ruft keine Färbung hervor. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt Fruchtzucker. Bei 100° C. getrocknet, hat das Irisin die Formel $6C^6H^{10}O^5 + H^2O$. Unter dem Mikroskope erscheint es in kleinen Kugeln, die sich jedoch von denen des Inulins durch die Form und Grösse, sowie meist auch durch das Fehlen der Doppelbrechung unterscheiden.

Mit dem Irisin scheinen identisch zu sein die Kohlehydrate von *Phleum arvense*, *Baldingera arundinacea*, *Dracaena australis*, sowie vielleicht auch das Triticin der Wurzel von *Triticum repens*. Diese Kohlehydrate entsprechen bei 100° C. getrocknet ebenfalls der Formel $6C^6H^{10}O^5 + H^2O$; sie sind linksdrehend und liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Fruchtzucker. Aehnliches gilt von dem Graminin der Rhizome von *Trisetum alpestre*, *Agrostis*, *Calamagrostis*, *Festuca* und *Avena*.

Lävulin, bei 110° C. getrocknet, $(C^6H^{10}O^5)^n$, Synanthrose, findet sich in der Eichenrinde, sowie neben Inulin in den Knollen von *Dahlia variabilis* und *Helianthus tuberosus*. Dasselbe bildet eine lockere, amorphe, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche, optisch inactive Masse. In absolutem Alkohol ist es kaum löslich. Es reducirt Fehling'sche Kupferlösung nicht. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht es in Trauben- und Fruchtzucker über.

β-Lävulin: $2C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (bei 100° C.), ist ein dem Lävulin ähnliches, jedoch in kleinen Prismen krystallisirendes Kohlehydrat, welches sich in den Roggenhalmen vor der Samenbildung findet. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht es in Fruchtzucker über.

Lävosin: $C^6H^{10}O^5 + H^2O$ (Cerosin), ist von Tanret ein dem Lävulin ähnliches, jedoch linksdrehendes, amorphes Kohlehydrat benannt, welches in dem Weizen und in anderen Getreidearten vorkommen soll. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Fruchtzucker und ein schwach rechtsdrehender Zucker.

α-Amylan und β-Amylan: $(C^6H^{10}O^5)^n$, sind inulin-, bezüglich gummiähnliche Körper, welche in geringerer Menge im Weizen, Roggen und in der Gerste vorkommen. Linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Traubenzucker.

Lichenin: $(C^6H^{10}O^5)^n$ (Moosstärke), kommt in vielen Flechten, namentlich im isländischen Moose vor. Zur Darstellung des Lichenins extrahirt man zerkleinertes isländisches Moos nach einander mit Alkohol, Aether, schwacher Sodalösung, verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser, und kocht es schliesslich mit Wasser aus. Der heisse colirte Auszug gesteht beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte, die sich durch Zusatz von Alkohol oder beim Ausfrierenlassen oder beim Austrocknen in eine harte, gummiartige, geruch- und geschmacklose Masse verwandelt. Die Reinigung desselben geschieht durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser und Ausfrierenlassen der heiss filtrirten Lösung. Jodlösung färbt das Lichenin gelb oder braun. In kaltem Wasser quillt es gallertartig auf, in heissem Wasser ist es leicht löslich; beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht es in Traubenzucker über. Das Lichenin ist optisch inactiv. Frisch bereitet, löst es sich leicht in starker Salzsäure.

Neben Lichenin kommt in dem isländischen Moose noch ein zweites Kohlehydrat, das Isolichenin oder die Licheninstärke oder Flechtenstärke, vor, welches die Eigenschaften einer löslichen Modification der gewöhnlichen Stärke zeigt. Das Isolichenin wird aus der wässerigen Mutterlauge des Lichenins durch Eindampfen und Fällen mit Alkohol erhalten. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol kann es gereinigt werden. Amorphe, in Wasser lösliche Masse, die durch Jod blau gefärbt, durch Eisessig nicht verändert wird.

Glycogen: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in der thierischen Leber, im lebenden, ruhenden Muskel, im Lungengewebe des Säugethierembryos, im Blute, im Eiter, im Pferdefleische, in den Austern und anderen Mollusken und Crustaceen. Nach Errera kommt Glycogen auch in der Hefe und in vielen Pilzen vor. Nach dem Tode verschwindet es allmälig, indem es in Traubenzucker, Maltose und Isomaltose übergeht. Zur Darstellung des Glycogens wird die Leber eines unmittelbar vorher getödteten Thieres in siedendes Wasser eingetragen, zerrieben und wiederholt mit Wasser, am besten unter Druck, ausgekocht. Den colirten, rasch abgekühlten Auszug versetzt man abwechselnd mit Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung und Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag von stickstoffhaltigen Beimengungen entsteht, und fügt dann zu dem Filtrat so viel Alkohol, dass eine starke Abscheidung von Glycogen erfolgt. Nach längerem Absetzen wird das ausgeschiedene Glycogen gesammelt, zunächst mit Alkohol von 60 Proc., dann mit Alkohol von 95 Proc. und schliesslich mit Aether ausgewaschen.

Die Extraction des Glycogens aus der Leber etc. wird durch Zusatz von Kalilauge erleichtert. Im letzteren Falle ist der Auszug, vor der weiteren Behandlung, mit Salzsäure zu neutralisiren. Das Glycogen ist ein weisses, geruch- und schmackloses Pulver, welches sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst. In Alkohol ist es unlöslich. Aus einprocentiger wässeriger Lösung

wird reines, aschefreies Glycogen durch Alkohol nicht gefällt, wohl aber salz- oder aschehaltiges. Fehling'sche Kupferlösung wird nicht reducirt; Jodlösung färbt es burgunderroth. Verdünnte Säuren führen es sehr leicht in Traubenzucker über. Bei der Einwirkung von Parotidenspeichel des Menschen geht das Leberglycogen in Traubenzucker, Maltose und Isomaltose über, das Gleiche ist der Fall bei dem Muskelglycogen, wenn geringe Mengen von Parotidenspeichel angewendet werden. Grössere Mengen von Parotidenspeichel erzeugen aus Muskelglycogen nur Traubenzucker und Maltose. Rindspankreas führt Leber- und Muskelglycogen in Traubenzucker, Maltose und Isomaltose über. Aus den Einwirkungsproducten der Diastase auf Muskelglycogen lassen sich Traubenzucker und Isomaltose isoliren. Das bei 100° C. getrocknete Glycogen entspricht der Formel $6\,C^6H^{10}O^5 + H^2O$. Dasselbe ist rechtsdrehend: nach E. Külz $[\alpha]_j = +\ 211^0$; nach Huppert $[\alpha]_D = +\ 196{,}63^0$.

Das relativ reichliche Vorkommen von Glycogen im Pferdefleische ist von Bräutigam und Edelmann zum Nachweis von Pferdefleisch in Fleischgemischen verwendet. 50 g möglichst fein zerkleinerten Fleisches sollen zu diesem Zwecke eine Stunde lang mit der vierfachen Menge Wasser gekocht und dann nach Zusatz von 1,5 g Kalihydrat noch so lange im Wasserbade erhitzt werden, bis die Fleischfasern zerfallen sind. Die Masse soll hierauf filtrirt, auf 100 ccm eingedampft und nach dem Erkalten vorsichtig mit Salpetersäure, zur Abscheidung der Eiweisskörper, angesäuert werden. Wird alsdann die abermals filtrirte Flüssigkeit mit vollständig gesättigtem Jodwasser überschichtet, so entsteht in Folge des Glycogengehaltes an der Berührungsfläche eine burgunderrothe bis rothviolette Zone, deren Intensität von der Menge des Pferdefleisches, welches in der untersuchten Fleischprobe enthalten war und dem Glycogengehalte desselben abhängt. Bei Rind-, Schweine-, Kalb-, Schaaf-, Hund- und Katzenfleisch soll jene Reaction niemals auftreten.

Paraamylum: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in Gestalt von Körnchen in dem Infusorium *Euglena viridis*. Es ist der Stärke sehr ähnlich, wird jedoch durch Jod nicht gefärbt. In kaltem Wasser ist es nicht löslich, in kochendem quillt es gallertartig auf. Von Diastase und von kochenden verdünnten Mineralsäuren wird es nicht verändert. Kochende starke Salzsäure bildet einen gährungsfähigen Zucker.

Als pflanzliches Amyloid wird ein der Hemicellulose nahestehendes Kohlehydrat bezeichnet, welches in den Samen von *Tropaeolum majus*, *Paeonia officinalis*, *Impatiens balsamina* etc. vorkommt. Amorphe, in kaltem Wasser unlösliche Masse, die sich in heissem Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löst, welche durch Jod blau gefärbt wird. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Galactose, Xylose und wenig Traubenzucker über.

c. Gummiarten.

Als Gummiarten bezeichnet man eine Anzahl isomerer Kohlehydrate $(C^6H^{10}O^5)^n$, welche amorphe, durchscheinende Massen bilden, die sich in kaltem Wasser zu schleimigen Flüssigkeiten lösen oder darin zu Gallerten aufquellen, in Alkohol aber unlöslich sind.

Die als Gummiarten zusammengefassten Kohlehydrate zerfallen nach ihrem Vorkommen und ihren Eigenschaften in zwei Gruppen: die Pflanzengummiarten und das Stärkegummi.

Die Lösung der im Pflanzenreiche besonders verbreiteten Pflanzengummiarten dreht den polarisirten Lichtstrahl meist nach links, während

die des künstlich aus Stärke dargestellten Stärkegummis denselben nach rechts ablenkt. Basisch-Bleiacetat fällt nur die Lösungen der Pflanzengummi, nicht die des Stärkegummis. Salpetersäure bildet aus dem Pflanzengummi Schleimsäure, neben Zuckersäure und Oxalsäure, aus dem Stärkegummi dagegen hauptsächlich Oxalsäure, neben wenig Zuckersäure und Weinsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern die Pflanzengummi meist Galactose, neben einer Pentose (Arabinose, Xylose), das Stärkegummi dagegen nur Traubenzucker.

1. Pflanzengummi.

Nach ihrem Verhalten gegen Wasser theilt man die Pflanzengummi ein in eigentliche Gummiarten, die sich in Wasser leicht lösen, und in Pflanzenschleime, die darin nur zu Gallerten aufquellen.

Die natürlich im Pflanzenreiche vorkommenden Gummi- und Schleimarten bestehen meist aus den Kalium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen der betreffenden Kohlehydrate, aus denen letztere erst durch Salzsäure zur Abscheidung gelangen. Es tragen diese Verbindungen daher sämmtlich den Charakter einer schwachen Säure. Nach Wiesner entstehen die Pflanzengummi durch Umwandlung von Cellulose durch ein eigenthümliches, diastatisches Ferment. Reinitzer stellt dies jedoch in Abrede.

Arabisches Gummi.
Gummi arabicum.

Als arabisches Gummi bezeichnet man die durch Eintrocknen an der Luft erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosaarten, besonders der im oberen Nilgebiete vorkommenden *Acacia Senegal*. Dasselbe bildet farblose oder mehr oder minder gelb gefärbte, durchsichtige, rundliche, amorphe Massen mit muscheligem, glasglänzendem Bruche. In Wasser löst sich dasselbe (etwa 1 : 1) zu einer dicken, klebrigen, fast geruch- und geschmacklosen, sauer reagirenden Flüssigkeit — *Mucilago Gummi arabici* —. In Alkohol, Glycerin und in Aether ist es unlöslich. Im lufttrocknen Zustande besitzt das arabische Gummi das specif. Gewicht 1,487. Bei 100° C. verliert es etwa 14 Proc. an Gewicht, nimmt jedoch das verlorene Wasser beim Liegen an der Luft sehr bald wieder auf.

Das arabische Gummi besteht im Wesentlichen aus den sauren Calcium-, Magnesium- und Kaliumsalzen einer schwachen, als Arabin, Arabinsäure oder Gummisäure bezeichneten Säure. Beim Glühen verbleibt daher ein etwa 3 bis 4 Proc. betragender, aus Calcium-, Magnesium- und Kaliumcarbonat bestehender Aschenrückstand.

Um das reine Arabin aus dem arabischen Gummi darzustellen, säuert man die concentrirte wässerige Lösung desselben stark mit Salzsäure an und setzt alsdann Alkohol zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag ist durch wiederholtes Lösen in Wasser und etwas Salzsäure, und erneutes Fällen mit Alkohol zu reinigen.

Das aus Gummi arabicum dargestellte Arabin bildet eine weisse, amorphe, glasartig-durchsichtige Masse, welche im lufttrocknen Zustande die

Zusammensetzung $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$, bei 100° C. getrocknet $C^6H^{10}O^5 + \frac{1}{2}H^2O$ oder $C^{12}H^{22}O^{11}$ besitzt. Bei 130° wird das Arabin wasserfrei. Das feuchte, ungetrocknete Arabin löst sich leicht in Wasser, dagegen quillt das getrocknete darin nur gallertartig auf. Nach Zusatz von etwas Kalkwasser oder von etwas Kali- oder Natronlauge löst sich auch das getrocknete Arabin leicht wieder in Wasser auf. Die wässerige Lösung des reinen, ungetrockneten Arabins wird durch Alkohol nicht gefällt; erst auf Zusatz von etwas Säure oder Salzlösung tritt Fällung ein. Die wässerige Arabinlösung, ebenso die Gummiarabicumlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links, jedoch scheinen in beiden Producten auch wechselnde Mengen einer rechtsdrehenden Modification enthalten zu sein. Die verschiedenen Sorten des Gummi arabicum und des daraus dargestellten Arabins, welche als Gemische von Links- und Rechts-Arabin anzusehen sind, zeigen daher ein verschieden starkes Drehungsvermögen.

Das Arabin röthet Lackmuspapier; mit Basen verbindet es sich zu Salzen, von denen die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Arabin in Galactose: $C^6H^{12}O^6$, und in Arabinose oder Gummizucker: $C^5H^{10}O^5$, übergeführt. Durch Salpetersäure wird es zu Schleimsäure oxydirt; nebenbei entsteht Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure. Die am stärksten linksdrehenden Sorten liefern die meiste Schleimsäure. Fehling'sche Kupferlösung wird durch Arabin nicht reducirt. Bleiacetat fällt Gummiarabicumlösung nicht, wohl aber Bleiessig. Eisenchloridlösung und Boraxlösung bilden damit eine steife Gallerte. Jodlösung ruft nur Gelb- oder Braunfärbung hervor.

Wird das arabische Gummi längere Zeit auf 120 bis 150° C. erhitzt, so verliert es seine Löslichkeit in Wasser und quillt alsdann darin nur auf. Scheidet man aus derartigem Gummi das Arabin aus, so erhält man dasselbe als eine voluminöse, froschlaichartige, sauer reagirende Masse, die sich auch im feuchten Zustande nicht in Wasser löst, sondern darin nur aufquillt. Man hat letztere Verbindung daher, zum Unterschiede von dem in Wasser löslichen Arabin, als Metarabin, oder auch als Metarabinsäure, Metagummisäure, Cerasin, Cerasinsäure bezeichnet. Beim Lösen in Kalkwasser oder Natronlauge geht das Metarabin wieder in gewöhnliches Arabin über. Metarabin scheidet sich auch ab beim Uebergiessen von concentrirter Gummilösung mit concentrirter Schwefelsäure, oder wenn man 25 g arabisches Gummi mit 50 ccm starken Alkohols, 10 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 24 Stunden in Berührung lässt.

Das arabische Gummi findet wegen der dickflüssigen, klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung Anwendung als Verdickungsmittel, zum Kleben, zur Herstellung von Oel- und Harzemulsionen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des naturellen Gummi arabicum ergiebt sich zur Genüge durch das Aeussere, die Form und Farbe der einzelnen Stücke, sowie die vollkommene Löslichkeit in Wasser.

Zum Nachweise von Dextrin in gepulvertem Gummi oder in Gummilösung erwärme man eine Probe der zu prüfenden Gummilösung mit einem gleichen Volumen Fehling'scher Kupferlösung (siehe Traubenzucker) einige Zeit im Wasserbade. Das käufliche Dextrin bewirkt eine mehr oder minder starke Abscheidung von rothem Kupferoxydul, wogegen Gummi entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Maasse reducirend wirkt. Zum Vergleiche führe man die gleiche Reaction mit notorisch reinem Gummi aus.

Kirschgummi (Cerasin). Das aus dem Stamme der Obstbäume, der Kirschen, Pflaumen, Aprikosen etc. sich ausscheidende Gummi ist ein Gemenge aus dem im Wasser löslichen Calciumsalze des Arabins und dem darin nur

aufquellenden des Metarabins. Beide Salze können durch kaltes Wasser von einander getrennt werden. Beim Erwärmen mit Aetzalkalilösung oder mit der Lösung von ätzenden alkalischen Erden löst sich das Kirschgummi auf, in Folge der hierdurch eintretenden Umwandlung des Metarabins in Arabin. Auch in salzsäure- und schwefelsäurehaltigem Wasser ist das Kirschgummi löslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Galactose und Arabinose über.

Ein dem Kirschgummi (Cerasin) sehr ähnliches, wenn nicht damit identisches linksdrehendes Gummi findet sich auch in den normalen Zuckerrüben — Rübengummi: $2C^6H^{10}O^5 + H^2O$, früher auch Metapectinsäure genannt —.

Aus diesem linksdrehenden Rübengummi lässt sich leicht reines Links-Arabin gewinnen. Zur Darstellung desselben werden abgepresste, zerkleinerte Rüben zunächst wiederholt mit Alkohol macerirt, der Rückstand dann ausgepresst, einige Zeit mit Wasser gekocht, mit Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und noch einige Zeit auf dem Wasserbade, zur Ueberführung des Metarabins in Arabin, erwärmt. Aus der filtrirten Lösung wird der Kalk durch CO^2 gefällt, die Flüssigkeit dann eingedampft, filtrirt und, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Alkohol gefällt. Das hierdurch ausgeschiedene Links-Arabin ist schliesslich durch wiederholtes Lösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol zu reinigen. Das Links-Arabin gleicht in seinen Eigenschaften im Wesentlichen dem aus Gummi arabicum dargestellten Arabin.

Rechts-Arabin lässt sich aus Sennary-Gummi und aus anderen rechtsdrehenden Gummi arabicum-Sorten, wie S. 810 angegeben, darstellen.

Traganthgummi (Traganthin). Das Traganthgummi besteht aus den an der Luft erhärteten, durch Umwandlung des Mark- und Markstrahlengewebes entstandenen Ausschwitzungen verschiedener in Kleinasien, Persien, Griechenland etc. heimischen Astragalusarten. Die Form und Farbe des Traganths ist eine verschiedene — hornartige, blätterige oder wurmförmige Stücke —. Der Traganth enthält die Calcium-, Kalium- und Magnesiumsalze von etwa 8 bis 10 Proc. Arabin (in Wasser löslicher Theil) und von etwa 60 bis 70 Proc. Traganthin (in Wasser zu einer Gallerte nur aufquellender Theil). Ausser diesen beiden Verbindungen enthält er Wasser, etwas Stärke und Cellulose, sowie kleine Mengen stickstoffhaltiger Substanzen.

Der Traganth dient als Bindemittel bei der Herstellung von Pillen, Dragées, Räucherkerzen, Sprengkohle etc.

Dem Traganth sehr nahe steht das Bassoragummi, welches aus den Salzen des Arabins und eines als Bassorin bezeichneten, dem Traganthin und Cerasin sehr ähnlichen, schleimartigen Stoffes besteht.

Pflanzenschleime.

Als Pflanzenschleime oder vegetabilische Gallerten bezeichnet man Stoffe, welche in zahlreichen Pflanzen vorkommen und in Folge dessen bewirken, dass die betreffenden Pflanzentheile beim Uebergiessen mit kaltem oder warmem Wasser schleimige Flüssigkeiten liefern. Die Natur dieser Pflanzenschleime ist bis jetzt nur wenig erforscht; sie scheinen jedoch in naher Beziehung zu stehen einestheils zur Cellulose, anderentheils zum Arabin.

Derartige Pflanzenschleime finden sich z. B. in den Knollen verschiedener Orchisarten (Salep), in den Quittenkernen, im Leinsamen, Flohsamen, in den Cubeben, in der Althäawurzel, in verschiedenen Fucusarten (Caragheen), im Agar-Agar, einer in China aus Seealgen und Tangen (*Gigartina spinosa*, *Gelidium*

corneum etc.) bereiteten Pflanzengallerte: Gelose, etc. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen die Pflanzenschleime in Zucker über. Caragheen- und Agar-Agarschleim liefern hierbei Galactose; Salepschleim dagegen Rechts-Mannose.

Zu den Gummiarten, bezüglich den Pflanzenschleimen stehen noch verschiedene andere, besonders im Pflanzenreiche vorkommende, bisher jedoch nur wenig charakterisirte Stoffe in Beziehung, z. B. das rechtsdrehende α-Galactan (α-Galactin) der Samen der Leguminosen (Lupinen, Luzernesamen), bei der Hydrolyse Galactose und eine Pentose liefernd; das linksdrehende Holzgummi der Laubhölzer (nach Tollens $C^6H^8O^4$), bei der Hydrolyse Xylose liefernd; das rechtsdrehende Weingummi des Weines; das linksdrehende Lävulan der Rübenzuckermelasse, bei der Hydrolyse Fruchtzucker liefernd; das rechtsdrehende Gährungsgummi (Dextran, Viskose) der unreifen Zuckerrüben und der schleimigen Gährung, bei der Hydrolyse Traubenzucker liefernd; das schwach rechtsdrehende Thiergummi der Speicheldrüsen, der Schleimgewebe, der Pankreasdrüse etc.; das Everniin der Flechte *Evernia prunastri*, bei der Hydrolyse Traubenzucker liefernd; das γ-Galactan, welches sich in der Zuckerrübe in unlöslicher Form vorfindet, beim Erwärmen mit Kalkmilch jedoch in eine lösliche, rechtsdrehende Modification übergeht, bei der Hydrolyse Galactose liefernd; das rechtsdrehende Hefegummi der Presshefe, und manche andere.

Pectinstoffe.

Als Pectinstoffe oder als Pectinkörper bezeichnet man eine Reihe wenig charakterisirter, stickstofffreier, im Pflanzenreiche weit verbreiteter Substanzen, welche namentlich in fleischigen Früchten und Wurzeln (Rüben) vorkommen. Dieselben stehen zu den Kohlehydraten, und hiervon speciell zu den Gummiarten und Pflanzenschleimen, in naher Beziehung, jedoch ist ihre Kenntniss bisher noch als eine sehr lückenhafte zu bezeichnen.

Als die Grundsubstanz der Pectinstoffe nimmt man die in Wasser völlig unlösliche Pectose an, welche auf den Zellwänden der unreifen Früchte und der Rüben abgelagert ist. Durch den Reifungsprocess, durch Kochen mit Wasser, durch Fermente (besonders die im Safte der Mohrrüben und Runkelrüben enthaltene Pectase), durch Einwirkung verdünnter Säuren oder ätzender Alkalien erleidet die Pectose mannigfache Umwandlungen. Die hierbei entstehenden, bis jetzt nur ungenügend individualisirten Umwandlungsproducte, das Pectin, das Parapectin, das Metapectin, die Pectinsäure, die Parapectinsäure, die Pectosinsäure, sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil quellen sie nur darin auf oder es gelatiniren die erzielten Lösungen beim Erkalten, bezüglich auf Zusatz von Alkohol. Die als Endproduct dieser Umwandlungen auftretende Metapectinsäure scheint mit dem Arabin oder Metarabin identisch zu sein.

2. Stärkegummi.

Dextrin.

Als Stärkegummi oder Dextrin bezeichnet man amorphe, in Wasser leicht-, in Alkohol unlösliche, rechtsdrehende Substanzen, welche als Zwischenproducte entstehen bei der Umwandlung von Stärke in Traubenzucker. Die Ueberführung der Stärke in Dextrin kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Sie geschieht, wie bereits früher (siehe Stärke)

erwähnt, durch Erhitzen von Stärke auf 200°C., durch Einwirkung von Diastase, sowie von organischen und anorganischen Säuren auf Stärke. Als Endproduct dieser Einwirkungen resultirt Traubenzucker, bezüglich Maltose und Isomaltose (bei der Diastasewirkung). Die als Zwischenproducte sich bildenden Dextrine treten hierbei in verschiedenen, allmälig in einander übergehenden Modificationen auf, die sich besonders in dem Verhalten gegen Jodlösung von einander unterscheiden. Als erstes Umwandlungsproduct der Stärke tritt hierbei wahrscheinlich zunächst Amylogen (s. S. 788) auf, als zweites das Amylodextrin (s. S. 789) — beide werden durch Jod blau, bezüglich violett bis roth gefärbt —, als weitere das durch Jod rothbraun gefärbt werdende Erythrodextrin (α-Dextrin) und das durch Jodlösung nicht mehr verändert werdende Achroodextrin (β-Dextrin). Als weitere Umwandlungsproducte des Achroodextrins sind alsdann das Maltodextrin (?) (γ-Dextrin), die Maltose und Isomaltose, bezüglich der Traubenzucker aufzufassen.

Künstlich soll Dextrin erzeugt werden durch Lösen von 1 Thl. wasserfreien Traubenzuckers in $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure, Versetzen der Lösung mit 40 Thln. absoluten Alkohols und Stehenlassen des Filtrats, sowie durch Destillation von Traubenzucker mit der achtfachen Menge Salzsäure von 1,026 specif. Gewichte im Vacuum. Der im letzteren Falle verbleibende Rückstand soll die Eigenschaften des Achroodextrins zeigen.

Dextrinähnliche Körper entstehen auch, wenn concentrirte Traubenzucker- oder Fruchtzuckerlösungen mit wenig Salzsäure im Wasserbade $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang erhitzt werden.

Das Amylodextrin, dessen specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 196^0$ beträgt, wirkt nicht reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung ein; das Erythrodextrin ($[\alpha]_D = + 196^0$) wirkt schwach reducirend auf heisse Fehling'sche Kupferlösung; das Achroodextrin ($[\alpha]_D = + 192^0$), welches zum Unterschiede von Amylo- und Erythrodextrin einen schwach süssen Geschmack besitzt, reducirt heisse Fehling'sche Kupferlösung stärker als Erythrodextrin, jedoch viel schwächer als Traubenzucker; Maltodextrin besteht nach Lintner aus einem Gemisch von anderen Dextrinen mit Isomaltose.

Das käufliche Dextrin, gewöhnlich schlechtweg Dextrin genannt, besteht im Wesentlichen aus Achroodextrin, dem wechselnde Mengen von Erythrodextrin und auch von Traubenzucker beigemengt sind.

Käufliches Dextrin.
Dextrinum.

Geschichtliches. Das Dextrin ist zunächst von Vauquelin (1811) beobachtet und alsdann von Persoz und Payen (1833) näher untersucht worden.

Ob das Dextrin sich im Blute der Fleisch- und Pflanzenfresser, im Harne der Diabetiker und im Pferdefleische findet und ob dasselbe im Pflanzenreiche vorkommt, ist bisher nicht mit Sicherheit festgestellt.

Darstellung. a) Durch Rösten. Um das Stärkemehl durch Röstung in Dextrin überzuführen, erhitze man fein gepulverte Weizenstärke in einer

mit Rührwerk versehenen Trommel von Eisenblech unter fortwährendem Drehen längere Zeit auf etwa 230 bis 260° C. Das Erhitzen geschieht entweder im Oelbade oder durch mässiges directes Feuer.

Das auf diese Weise bereitete, durch weitere Zersetzungsproducte gelblichbraun gefärbte Dextrin wird als Röstgummi, geröstete Stärke oder auch als Leiocome bezeichnet.

b) Durch Einwirkung von Säuren. 1000 Thle Stärke werden mit 300 Thln. Wasser und 2 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewichte innig gemischt, die so erzielte plastische Masse in Tafeln oder Kuchen geformt und letztere alsdann, nach dem Austrocknen bei 60 bis 80° C., 1 bis $1^1/_2$ Stunden auf 100° C. erhitzt.

c) Durch Einwirkung von Diastase. 5 Thle. Gerstenmalz werden mit 400 Thln. Wasser auf 65 bis 70° C. erwärmt und dann nach und nach 100 Thle. Stärke eingetragen. Sobald die Stärke verflüssigt ist, wird die Masse aufgekocht, filtrirt und mit Alkohol gefällt (vergl. e), oder direct eingedampft.

d) Officinelles Dextrin (*Pharm. germ. Ed. I*). 150 Thle. Kartoffelstärke werden mit einer Lösung von 4 Thln. krystallisirter Oxalsäure in 750 Thln. Wasser innig gemischt und das Gemenge im Dampfbade in einem bedeckten Gefässe unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten durch Zusatz von Jodlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Da von der Dextrinlösung etwas Jod aufgenommen wird, ohne dass dadurch eine Färbung eintritt, so ist es erforderlich, erst die Sättigung der Flüssigkeit mit Jod abzuwarten und dann noch einen kleinen Ueberschuss an Jodlösung zuzufügen.

Wird durch Jodlösung kein Stärkemehl mehr angezeigt, so füge man der Flüssigkeit so viel fein vertheiltes Calciumcarbonat zu, dass die freie Säure neutralisirt wird, lasse hierauf absetzen und dampfe die filtrirte Lösung im Dampfbade so weit ein, bis die Masse nicht mehr an den Fingern anhaftet. Sodann werde sie in dünne Lamellen ausgezogen und bei mässiger Wärme getrocknet.

e) Reines Dextrin. Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Dextrin enthält immer Traubenzucker beigemengt. Um es davon zu befreien, koche man es zunächst mit Alkohol einige Male aus, löse es dann in wenig Wasser und fälle es hierauf mit Alkohol wieder aus. Das Lösen und Wiederfällen ist einige Male zu wiederholen und schliesslich das reine Dextrin bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen, da feuchtes Dextrin schon über 70° C. zum Theil in Traubenzucker übergeht.

Eigenschaften. Das durch Rösten dargestellte Dextrin bildet ein gelblichbraunes Pulver, das durch Säuren bereitete, fast farblose, gummiartige Stücke mit muscheligem Bruche, oder ein weisses, im Aeusseren der Stärke ähnliches Pulver. Es löst sich in etwa der gleichen Menge Wasser zu einer schleimigen, geruchlosen, neutral reagirenden Flüssigkeit von fadem oder sehr schwach süsslichem Geschmacke. Die wässerige Dextrinlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts. In Alkohol und in Aether ist das Dextrin unlöslich.

Bei längerem Liegen an der Luft nimmt das Dextrin 2 Mol. Wasser auf; seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel $C^6H^{10}O^5 + 2H^2O$. Verdünnte Säuren führen es in Traubenzucker über, Diastase in Maltose. Salpetersäure bildet daraus Oxalsäure, sowie etwas Zuckersäure und Weinsäure, jedoch keine Schleimsäure. Salpeter-Schwefelsäure erzeugt ein in Wasser unlösliches Dinitrodextrin: $C^6H^8(NO^2)^2O^5$. Jod wird in kleiner Menge von Dextrin-

lösung aufgenommen, ohne dass eine Färbung eintritt; in etwas grösserer Menge bewirkt es je nach der Natur des betreffenden Dextrins (vergl. oben) entweder keine, oder nur eine gelbliche bis röthliche Färbung. Beim Erhitzen mit Brom bildet sich zunächst die syrupartige, mit der Gluconsäure (s. S. 489) identische Dextronsäure: $C^6H^{12}O^7$; bei weiterer Einwirkung entstehen Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure. Essigsäureanhydrid verwandelt bei 150° C. das Dextrin in das in Wasser unlösliche Triacetyldextrin: $C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$.

Fehling'sche Kupferlösung ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Dextrin, beim Erwärmen im Wasserbade findet eine Reduction statt (vergl. oben). Eine mit 1 Proc. freier Essigsäure versetzte Lösung von Kupferacetat (1:15) — Barfoed's Reagens — wird auch in der Wärme nicht durch Dextrin reducirt (Unterschied vom Traubenzucker).

Bleiessig und Bleizucker fällen Dextrinlösung nur auf Zusatz von Ammoniak (Unterschied vom Pflanzengummi). Durch wässerige und alkoholische Lösung von Barythydrat, sowie durch Kalkwasser wird Dextrinlösung gefällt. Zinnchlorür verursacht ebenfalls eine Fällung, nicht dagegen Eisenchlorid, Gerbsäure und Borax. Die reinen (isomaltosefreien) eigentlichen Dextrine werden nach Lintner durch *Saccharomyces cerevisiae* nicht vergohren.

Anwendung. Das Dextrin findet wegen seiner klebenden und verdickenden Eigenschaften häufig Anwendung an Stelle von Gummi arabicum, so z. B. zum Leimen von Papier, zur Appretur und zum Steifen von Geweben, als Klebemittel etc. In der Pharmacie diente es früher zur Bereitung der trockenen Extracte, in der Chirurgie zur Herstellung fester Verbände.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Dextrin bilde eine geruchlose, gelbliche, dem arabischen Gummi ähnliche Masse oder ein weissliches, trockenes, geruchloses Pulver, welches bei längerem Liegen an der Luft nicht feucht wird. In einer gleichen Gewichtsmenge Wasser löse es sich vollständig auf zu einer schleimigen, neutral reagirenden Flüssigkeit. An kochenden Alkohol gebe das Dextrin nur möglichst wenig — nicht über 5 Proc. — ab: Traubenzucker.

Der Wassergehalt übersteige 10 Proc. nicht wesentlich; der Aschengehalt betrage nicht mehr als 0,5 Proc.

Die wässerige Lösung (1:10) werde auf Zusatz einer genügenden Menge Jodlösung (vergl. oben) nicht blau gefärbt: Stärke —, durch Bleiessig nicht gefällt: Pflanzengummi —. Chlorcalciumlösung verursache darin nach dem Ansäuern mit Essigsäure keine Trübung: Oxalsäure —, ebenso wenig Ammoniumoxalatlösung: Kalksalze —, sowie Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium: Metalle —.

Das Dextrin werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Zu den Gummiarten, bezüglich zu dem Dextrin scheinen in Beziehung zu stehen:

Sinistrin: $(C^6H^{10}O^5)^n$, findet sich in der weissen und rothen Meerzwiebel (*Urginea Scilla*) und wird ähnlich wie das Irisin (s. S. 807) dargestellt. Weisses, in Wasser leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Pulver. Linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Fruchtzucker und einen inactiven, reducirend wirkenden Zucker; beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure. Reducirt Fehling'sche Kupferlösung nicht.

Lactosin: $6\,C^6H^{10}O^5 + 2\,H^2O$, kommt in den Wurzeln der Caryophyllaceen vor. Darstellung aus der im October gesammelten Wurzel von *Silene vulgaris* durch Fällen des ausgepressten Saftes mit Alkohol. Kleine, glänzende,

in Wasser leicht lösliche Kryställchen (aus Alkohol von 80 Proc.). Rechtsdrehend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Galactose und einen anderen, reducirend wirkenden Zucker. Durch Bleiessig wird es nicht gefällt, wohl aber durch Bleiacetat und Ammoniak.

β-Galactan: $2C^6H^{10}O^5 + H^2O$ bei 100° C. (Lupeose), ist in den Lupinensamen, Sojabohnen und anderen Leguminosensamen enthalten. Geschälte und zerkleinerte Lupinensamen werden mit Alkohol von 80 Proc. ausgekocht, die Auszüge mit $Pb(OH)^2$ gesättigt, filtrirt und von Alkohol befreit. Die wässerige Lösung des Verdampfungsrückstandes wird alsdann mit Gerbsäure und hierauf mit Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat mit H^2S entbleit, die Flüssigkeit abermals filtrirt, von H^2S befreit, mit NaOH neutralisirt, auf ein kleines Volum eingedampft und schliesslich mit starkem Alkohol gefällt. Amorphe, in Wasser leicht lösliche, weisse Masse. Rechtsdrehend, bei der Hydrolyse Galactose, Fruchtzucker und noch eine andere Zuckerart liefernd.

Paragalactan: $C^6H^{10}O^5$, findet sich in den Zellmembranen der Lupinensamen. Amorphe, in Wasser unlösliche, in heisser Kalilauge von 2 Proc. lösliche Masse, bei der Hydrolyse Galactose und Arabinose liefernd.

d) Zuckerarten.

Als Zuckerarten bezeichnet man eine Anzahl krystallisirbarer, in Wasser und in Alkohol löslicher, mehr oder minder süss schmeckender Kohlehydrate. Ihrer Zusammensetzung nach zerfallen sie in drei Gruppen, die Gruppe des Traubenzuckers: $C^6H^{12}O^6$, die des Rohrzuckers: $C^{12}H^{22}O^{11}$ und die der Melitose: $C^{18}H^{32}O^{16}$. Ueber die allgemeinen chemischen Eigenschaften dieser drei Gruppen und ihre Beziehungen zu einander siehe S. 772 und 773.

Nach ihrem Verhalten gegen Hefe zerfallen die Zuckerarten in zwei Gruppen: gährungsfähige und nicht gährungsfähige Zuckerarten.

Als gährungsfähige Zuckerarten bezeichnet man solche, die unter der Einwirkung von Bierhefe*) entweder direct oder indirect in alkoholische Gährung (siehe S. 234) übergehen, d. h. sich in Aethylalkohol und Kohlensäureanhydrid spalten. Zuckerarten, welche durch Hefe unmittelbar diese Spaltung erleiden, nennt man direct gährungsfähige; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^6H^{12}O^6$: Monosaccharide, Monosen oder Hexosen. Zuckerarten, die durch Hefe nur mittelbar in alkoholische Gährung versetzt werden, d. h. die, um diesen Zerfall durch die Bierhefe zu erleiden, zuvor unter Mitwirkung dieses Fermentes erst noch 1 Mol. Wasser aufnehmen müssen, bezeichnet man als indirect gährungsfähige; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$: Disaccharide oder Biosen, oder der Formel $C^{18}H^{32}O^{16}$: Trisaccharide oder Triosen.

*) Die diversen, rein gezüchteten Hefesorten verhalten sich in der Fähigkeit, alkoholische Gährung zu bewirken, verschieden wirkungsvoll. *Saccharomyces membranaefaciens* ruft überhaupt keine alkoholische Gährung hervor.

Gährungsfähige Zucker,		Nicht gährungsfähige Zucker.	
α) direct. $C^6H^{12}O^6$.	β) indirect.	$C^6H^{12}O^6$.	$C^{12}H^{22}O^{11}$.
+ Traubenzucker, — Fruchtzucker, + Galactose, + Mannose.	$C^{12}H^{22}O^{11}$, Rohrzucker, Milchzucker, Mycose, Maltose, Isomaltose, — $C^{18}H^{32}O^{16}$, Melitose, Melizitose.	Sorbin, — Traubenzucker, + Fruchtzucker, — Galactose, — Mannose, + Gulose, — Gulose, Talose.	Eucalin, Turanose.

Zuckersynthesen. In der jüngsten Zeit sind mehrere Zucker der Formel $C^6H^{12}O^6$ synthetisch dargestellt worden:

1. Formose: $C^6H^{12}O^6$, wird neben α-Akrose gebildet, wenn eine mit $Ca(OH)^2$ gesättigte drei-, vier- bis fünfprocentige wässerige Formaldehydlösung vier bis fünf Tage sich selbst überlassen wird (O. Löw):

$$6\,CH^2O = C^6H^{12}O^6.$$

Gummiartige, süss schmeckende, nicht gährungsfähige, optisch inactive Masse, welche Fehling'sche Kupferlösung reducirt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Formose keine Lävulinsäure (vergl. S. 773), dagegen verbindet sie sich mit Phenylhydrazin zu Formosazon: $C^{18}H^{22}N^4O^4$, welches bei 121° C. schmilzt, jedoch ebenso wenig wie die Formose selbst eine einheitliche Verbindung ist. Der Formose sehr ähnlich ist die Pseudoformose, welche nach O. Löw beim Kochen von Formaldehydlösung (0,5 Proc.) mit granulirtem Zinn entsteht, sowie das Methylenitan: $C^6H^{10}O^5$, welches beim Erwärmen von Formaldehyd mit Barytwasser auf 55 bis 60° C., oder beim Kochen von Trioxymethylen (s. S. 285), mit Kalkwasser gebildet wird (Butlerow). Ein als Methose bezeichneter, syrupartiger, gährungsfähiger Zucker entsteht nach O. Löw, wenn eine Lösung von 40 g Formaldehyd in 4 Litern Wasser mit 0,5 g MgO, 2 bis 3 g $MgSO^4 + 7\,H^2O$ und 350 bis 400 g granulirten Bleis 12 Stunden lang auf 60° C. erwärmt wird.

Die aus Formaldehyd gewonnenen Zucker sind keine einheitlichen Verbindungen; sie enthalten Akrose in kleinerer oder grösserer Menge.

2. Akrose: $C^6H^{12}O^6$, kann in zwei, bisher nur als optisch inactive Syrupe und in ihren Verbindungen mit Phenylhydrazin bekannten Modificationen, sowohl aus Glycerin, als auch aus Acroleïn erhalten werden. Aus Glycerin entstehen diese beiden Akrosen durch Erwärmen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,18, oder durch Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung und Stehenlassen der schwach alkalischen Flüssigkeit. In beiden Fällen wird zunächst Glycerinsäurealdehyd: $C^3H^6O^3$, gebildet, der dann durch Polymerisation in die Verbindungen $C^6H^{12}O^6$ übergeht (E. Fischer).

Um aus Acroleïn: C^3H^4O, Akrose darzustellen, führt man dasselbe zunächst durch Brom in Acroleïndibromid: $C^3H^4Br^2O$, über und behandelt letzteres in der Kälte mit Barythydrat und Wasser (E. Fischer):

$$2\,C^3H^4Br^2O + 2\,Ba(OH)^2 = C^6H^{12}O^6 + 2\,Ba\,Br^2.$$

Das α- und das β-Acrosazon: $C^{18}H^{22}N^4O^4$, welche beim Erwärmen obiger Reactionsproducte mit essigsaurem Phenylhydrazin entstehen, bilden

gelbe Nadeln, die bei 218°C., bezüglich bei 156 bis 159°C. schmelzen. α-Akrose (0-Fruchtzucker) gährt mit Hefe, indem zunächst eine Spaltung in + und — Fruchtzucker eintritt, von denen — Fruchtzucker vergohren, + Fruchtzucker dagegen nicht verändert wird. Ueber die Ueberführung der α-Akrose in + Traubenzucker und — Fruchtzucker siehe S. 821 u. f.

Die als Monosaccharide: $C^6H^{12}O^6$, bezeichneten Zuckerarten, welche Aldehyd- oder Ketongruppen enthalten, besitzen die Fähigkeit, sich entsprechend den Aldehyden und Ketonen mit Phenylhydrazin zu verbinden. Bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich dieselben mit einem Molecül Phenylhydrazin zu farblosen, meist in Wasser leicht löslichen Hydrazonen, z. B.:

$$\underset{\text{Glycose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{N^2H^3 . C^6H^5} = H^2O + \underset{\text{Glycosehydrazon.}}{C^6H^{12}O^5 : N^2H . C^6H^5}$$

Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin im Ueberschuss verbinden sich die Monosaccharide, ebenso Milchzucker, Isomaltose und Maltose mit zwei Molecülen Phenylhydrazin zu gelben, in Wasser fast unlöslichen Verbindungen: Osazonen oder Azonen, z. B.:

$$\underset{\text{Glycose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{2\,N^2H^3 . C^6H^5} = 2\,H^2O + H^2 + \underset{\text{Glycosazon.}}{C^6H^{10}O^4(N^2H . C^6H^5)^2}$$

Die bei dieser Reaction abgespaltenen zwei Atome Wasserstoff führen das im Ueberschuss angewendete Phenylhydrazin in Anilin und Ammoniak über:

$$C^6H^5 . N^2H^3 + H^2 = C^6H^5 . NH^2 + NH^3.$$

Die Osazone enthalten die Atomgruppe $\begin{array}{l} \;\;| \\ \;\;C : N^2H . C^6H^5 \\ \;\;| \\ HC : N^2H . C^6H^5 \end{array}$, welche in der Weise entsteht, dass in den zunächst gebildeten Hydrazonen eine benachbarte Alkoholgruppe: $CH^2 . OH$ zu COH, oder $CH . OH$ zu CO oxydirt wird, welche dann, entsprechend den Aldehyden oder Ketonen, noch mit einem zweiten Molecül Phenylhydrazin in Reaction treten.

Zur Ausführung dieser Osazonreaction, welche für die Abscheidung und Charakterisirung der Zuckerarten von grösster Bedeutung ist, erwärmt man 1 Thl. des betreffenden Zuckers mit einer Lösung von 2 Thln. Phenylhydrazin in 2 Thln. Essigsäure von 50 Proc. und 20 Thln. Wasser, oder von 2 Thln. salzsauren Phenylhydrazins und 3 Thln. Natriumacetat in 20 Thln. Wasser so lange auf dem Wasserbade, bis sich das Osazon abgeschieden hat. Letzteres wird nach dem Erkalten alsdann gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes dieser Osazone ist rasches Erhitzen erforderlich.

+ Traubenzucker, — Fruchtzucker, + Mannose und Rohrzucker, welcher zunächst in erstere beiden Zuckerarten gespalten wird, liefern dasselbe Osazon.

Werden die Osazone kurze Zeit mit rauchender Salzsäure gelinde erwärmt, so werden sie in Osone und salzsaures Phenylhydrazin gespalten, z. B.:

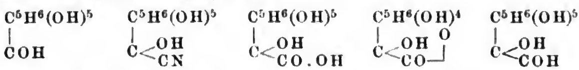
$$\underset{\text{Glycosazon}}{C^6H^{10}O^4(N^2H . C^6H^5)^2} + 2\,H^2O + 2\,HCl = \underset{\text{Glycoson}}{C^6H^{10}O^6} + \underset{\text{salzs. Phenylhydr.}}{2\,N^2H^3 . C^6H^5, HCl}$$

Die Osone sind in Wasser sehr leicht lösliche, syrupartige, nicht gährungsfähige Verbindungen, welche sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin wieder zu Osazonen verbinden. Werden die Osone mit Zinkstaub und Essigsäure erwärmt, so nehmen sie 2 Atome Wasserstoff auf und gehen hierdurch wieder in Zucker

über. Die in den Osonen enthaltene Gruppe —CO—COH geht hierbei in —CH . OH—COH über. Glycosazon, bezüglich Glycoson (aus Traubenzucker) kann auf diese Weise in — Fruchtzucker verwandelt werden:

$$C^6H^{10}O^6 + 2H = C^6H^{12}O^6$$
Glycoson — Fruchtzucker.

Synthetischer Aufbau kohlenstoffreicherer Zuckerarten. Die Monosaccharide besitzen vermöge ihres Aldehyd-, bezüglich Ketoncharakters die Fähigkeit, 1 Mol. HCN zu addiren, wenn sie mit wässeriger concentrirter Blausäure einige Zeit in Berührung bleiben. Die hierdurch entstehenden Cyanhydrine werden durch Kochen mit starker Salzsäure in einbasische und siebenatomige Säuren verwandelt. Führt man letztere Säuren durch wiederholtes Eindampfen oder durch längeres Erhitzen in Anhydride (Lactone) über, so lassen sich letztere durch Natriumamalgam zu Zuckerarten, welche 7 Atome Kohlenstoff enthalten (Heptosen) reduciren, jedoch ist bei diesem Reductionsprocesse die Flüssigkeit durch zeitweiligen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer zu halten, z. B.:



Traubenzucker Cyanhydrin Glycosecarbons. Lacton Glycoheptose.

In entsprechender Weise lassen sich auch die Anhydride (Lactone) der einbasischen und sechsatomigen Säuren (s. S. 448) durch Reduction in Monosaccharide (Hexosen) verwandeln.

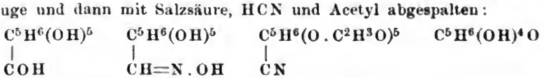
Da die Heptosen, in Folge der darin vorhandenen Aldehydgruppe: COH, ebenso wie die Hexosen, 1 Mol. HCN addiren, so lassen sich dieselben auf dem oben skizzirten Wege in Octosen: $C^8H^{16}O^8$, und diese sogar in Nonosen: $C^9H^{18}O^9$, verwandeln.

Die Zucker und zuckerartigen Verbindungen, welche eine Aldehydgruppe: COH, enthalten, werden Aldosen, die, welche eine Ketongruppe: CO, enthalten, Ketosen genannt. Von diesen Verbindungen sind nur die Glycerose: $C^3H^6O^3$ (Glycerinaldehyd), einige Hexosen: $C^6H^{12}O^6$ (s. S. 818), und die Mannononose: $C^9H^{18}O^9$, durch Hefe direct gährungsfähig.

Durch Reduction mit Natriumamalgam gehen die Aldosen und Ketosen in die entsprechenden mehratomigen Alkohole über, vergl. S. 261 bis 268, z. B.:

$$C^6H^{12}O^6 + 2H = C^6H^{14}O^6$$
Fruchtzucker Mannit.

Ein synthetischer Abbau ist bei den Zuckerarten bisher nur vom + Traubenzucker zur Arabinose realisirt (A. Wohl). Zu diesem Zwecke wird das Oxim des Traubenzuckers (s. S. 827) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Pentaacetylderivat des entsprechenden Nitrils verwandelt und aus letzterem dann, durch Kochen mit Kalilauge und dann mit Salzsäure, HCN und Acetyl abgespalten:



Traubenzucker Oxim Pentacetyl-Nitril Arabinose.

Aehnlich wie mit Phenylhydrazin verbinden sich die Monosaccharide auch mit Ortho-Phenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)^2$. Mit α-Naphtollösung und Schwefelsäure liefern die Zuckerarten violette Färbungen (vergl. S. 773). Auch andere Phenole liefern unter den gleichen Bedingungen Farbenerscheinungen.

Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

Syn.: Dextrose, Glucose, Glycose, Stärkezucker, Krümelzucker, d-Traubenzucker, Rechts-(+)Traubenzucker, Harnzucker.

Geschichtliches. Lowitz erkannte zuerst (1792), dass der in dem Traubensafte und in dem Honig enthaltene Zucker verschieden ist von dem Rohrzucker. Die Darstellung des Traubenzuckers aus Stärkemehl lehrte Kirchhoff im Jahre 1811.

Vorkommen. Der Traubenzucker findet sich im Pflanzenreiche, meist begleitet von Fruchtzucker, in vielen süss schmeckenden Früchten und Pflanzenproducten vor. Besonders reichlich kommt er vor im Safte der Trauben, der Feigen, der Pflaumen, der Kirschen, der Johannisbeeren, sowie im Honig, in der Manna etc. In geringer Menge findet er sich auch im thierischen Organismus, z. B. in der Leber, im Blute, in der Glasflüssigkeit des Auges, im Chylus, im pathologischen Harne, namentlich bei der Zuckerharnruhr, *Diabetes mellitus*; im letzteren Falle in Quantitäten bis zu 10 Proc. Auch im normalen Harne kommen sehr geringe Spuren von Traubenzucker vor.

Bildung. Der Traubenzucker bildet sich häufig bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Fermenten auf Kohlehydrate der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ und $C^6H^{10}O^5$. Er tritt ferner auf als das Spaltungsproduct zahlreicher, besonders im Pflanzenreiche vorkommender Verbindungen, der sogenannten Glycoside (siehe dort). Traubenzucker entsteht auch bei der Reduction von + Gluconsäureanhydrid (siehe S. 489) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung.

Synthese des Traubenzuckers und Fruchtzuckers. Zur Isolirung der hierzu erforderlichen α-Akrose (siehe S. 818) werden die betreffenden Reactionsproducte durch Erwärmen mit überschüssigem, essigsaurem Phenylhydrazin zunächst in das schwer lösliche α-Akrosazon: $C^6H^{10}O^4(N^2H \cdot C^6H^5)^2$, übergeführt, dieses dann durch Erwärmen mit starker Salzsäure in α-Akroson: $C^6H^{10}O^6$, verwandelt und hieraus schliesslich, durch Reduction mit Zink und Essigsäure, reine α-Akrose: $C^6H^{12}O^6$, regenerirt. Die Umwandlung dieser α-Akrose in Trauben- und Fruchtzucker erfolgt durch nachstehende Reactionen:

(Siehe folgende Seite.)

Darstellung. Um reinen Traubenzucker darzustellen, bedient man sich gewöhnlich des Honigs oder des reinen Rohrzuckers.

a) Aus Honig. Körnig-krystallinischer Honig wird mit etwa $^1/_{10}$ seines Gewichtes kalten Alkohols angerieben, die Masse nach dem Abtropfen auf porösen Thonplatten gepresst, der Rückstand von Neuem mit wenig Alkohol angerieben, alsdann abfiltrirt und mit Alkohol, zur vollständigen Entfernung des in Alkohol löslichen Fruchtzuckers, wiederholt ausgewaschen. Der schliesslich verbleibende Rückstand ist endlich durch Umkrystallisation aus Methylalkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Thierkohle, weiter zu reinigen (siehe unten). Der auf diese Weise resultirende Traubenzucker ist wasserfrei.

α-Akrose (0-Fruchtzucker)

$C^6H^{12}O^6$ + **Fruchtzucker** (d. Bierhefe)

$C^6H^{14}O^6$ 0-Mannit (d. Na-amalg.)

$C^6H^{12}O^6$ 0-Mannose (d. verd. HNO^3)

$C^6H^{12}O^7$ 0-Mannonsäure (d. Br. in alk. L.)

d. Spaltung mit Strychnin

$C^6H^{12}O^7$ — Mannonsäure | $C^6H^{12}O^7$ + Mannonsäure

$C^6H^{12}O^6$ — Mannose | (d. Na-amalg. i. saurer L.) | $C^6H^{12}O^6$ + Mannose

$C^6H^{14}O^6$ — Mannit | (d. Na-amalg.) | $C^6H^{14}O^6$ + Mannit

---

$C^6H^{12}O^7$ + Mannonsäure

$C^6H^{12}O^7$ + Gluconsäure (d. Chinolin bei 150°)

$C^6H^{12}O^6$ + **Traubenzucker** (d. Na-amalg. i. saurer L.)

$C^6H^{12}O^6$ + Mannose

$C^6H^{10}O^4(N^2H \,.\, C^6H^5)^2$ + Phenylglucosazon

$C^6H^{10}O^6$ — Glucoson (d. HCl)

$C^6H^{12}O^6$ — **Fruchtzucker** (d. Zn u. Essigs.)

b) Aus Rohrzucker. Um chemisch reinen Traubenzucker in grösserer Menge aus Rohrzucker darzustellen, bereitet man sich nach F. Soxhlet zunächst eine kleine Menge davon, welche dazu bestimmt ist, bei der Darstellung der Hauptmasse die Krystallisation rasch einzuleiten. Zu diesem Zwecke versetzt man 500 ccm 90 procentigen Alkohol mit 20 ccm rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch auf 45° und trägt in vier bis fünf Portionen 160 g gepulverten reinen Rohrzuckers ein. In etwa zwei Stunden ist bei fleissigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Zeigen sich nach sechs- bis achttägigem Stehen die ersten Krystalle, so schüttelt man die Lösung öfter um und erzielt so nach weiteren ein bis zwei Tagen eine beträchtliche Menge fein pulverigen Traubenzuckers, welcher nach dem Absaugen, Abpressen und Trocknen zur Erzeugung von Krystallen bei den weiteren Darstellungen dient. Ist man bereits im Besitze von einer kleinen Menge krystallisirten wasserfreien Traubenzuckers — durch Trocknen entwässerter Traubenzucker ist nicht hierzu geeignet —, so fällt die beschriebene Operation weg und man kann sofort zur Darstellung der Hauptmenge schreiten. Zu letzterem Zwecke erwärmt man im Wasserbade 1,2 Liter Alkohol von 90 Proc. und 48 ccm rauchender Salzsäure auf 45° C. und trägt unter fleissigem Umrühren 400 g gepulverten Rohrzuckers ein. Nach zweistündigem Erhitzen auf 45 bis 50° ist der Zucker gelöst und invertirt. Nach dem Erkalten trägt man etwas von dem früher bereiteten wasserfreien Traubenzucker in die Flüssigkeit ein, rührt dieselbe öfters um, saugt die nach zweitägigem Stehen aus-

geschiedenen feinen Krystalle ab, wäscht sie mit kleinen Mengen starken Alkohols nach und trocknet sie schliesslich bei gelinder Wärme. Der auf diese Weise erhaltene wasserfreie Traubenzucker kann durch Umkrystallisation aus siedendem Methylalkohol (von 0,810 specif. Gewicht bei 20° C.) noch weiter gereinigt werden.

Um aus wasserfreiem Traubenzucker krystallwasserhaltigen zu erzeugen, schmilzt man ihn mit 12 Proc. Wasser auf dem Wasserbade, überlässt die Masse der Krystallisation und trocknet die erhaltenen Krystalle schliesslich über Schwefelsäure.

Der Traubenzucker des Handels wird fabrikmässig, gewöhnlich durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke, dargestellt. Zu diesem Zwecke erhitzt man in Bottichen durch einströmenden Wasserdampf ein Gemisch aus 100 Thln. Wasser und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure zum Sieden, und lässt in die siedende Flüssigkeit allmälig 40 Thle. Kartoffelstärke, die mit 40 bis 60 Thln. Wasser von 50° angerührt ist, derartig zufliessen, dass das Sieden nicht unterbrochen wird. Die Flüssigkeit wird hierauf noch so lange im Sieden erhalten, bis sie durch Jodlösung nicht mehr gefärbt und durch Alkohol nicht mehr gefällt wird. Alsdann neutralisirt man die freie Säure durch zerriebene Kreide, lässt absetzen, entfärbt die geklärte Flüssigkeit durch Knochenkohle und dampft sie hierauf in Pfannen oder im Vacuum so weit ein, bis sie heiss das specif. Gewicht 1,23 oder erkaltet 1,298 besitzt. Der so erhaltene Syrup wird schliesslich durch Absetzenlassen geklärt und als Stärkesyrup, entweder direct oder nach nochmaliger Entfärbung mittelst Knochenkohle (Capillairsyrup), in den Handel gebracht.

Rascher und vollständiger erfolgt die Umwandlung der Stärke in Traubenzucker, wenn dieselbe der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure unter Druck ausgesetzt wird.

An Stelle der Schwefelsäure ist von Seyberlich und Trampedach zur Darstellung von Traubenzucker Salpetersäure empfohlen worden. Lufttrockene Stärke wird zu diesem Zwecke mit Wasser zur Milch angerührt, diese allmälig zu verdünnter kochender Salpetersäure (1000 kg Stärke: 5 kg Salpetersäure) zugesetzt und die Mischung gekocht, bis Alkohol keine Fällung mehr verursacht. Die so erzielte Zuckerlösung wird mit Kreide neutralisirt, hierauf mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt, nach dem Filtriren im Vacuum bis zum specif. Gewicht 1,32 bis 1,33 eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle von wasserfreiem Traubenzucker werden ausgeschleudert und hierauf mit wenig Traubenzuckerlösung ausgewaschen — gedeckt. Es resultirt hierbei eine Handelswaare von 96 bis 98 Proc. Zuckergehalt. Der ablaufende Syrup wird abermals zur Krystallisation eingedampft.

Zur Darstellung von festem Traubenzucker dampft man den geklärten und entfärbten Stärkesyrup bis zum specif. Gewichte von 1,309 (heiss) oder 1,38 (kalt) im Vacuum ein und lässt alsdann die körnige Flüssigkeit in Fässern oder Formen allmälig erstarren. Die hierbei resultirende gelbliche, krystallinische Masse wird als solche direct in den Handel gebracht (Block-, Kistenzucker).

Ein wesentlich reineres Product wird erhalten, wenn man den geklärten und entfärbten Syrup nur bis zum specif. Gewichte 1,263 verdampft, den so erzielten Syrup nach abermaliger Klärung krystallisiren lässt und von den ausgeschiedenen Krystallkrusten die Mutterlauge durch Abtropfenlassen und Ausschleudern trennt. Die vollkommen abgetropften Krystalle werden schliesslich in Trockenstuben auf Gypsplatten bei 20 bis 25° C. getrocknet.

Sehr reiner, leicht auszuschleudernder, wasserfreier Traubenzucker resultirt auch, wenn man eine sehr concentrirte Lösung des Traubenzuckers mit wenig festem, wasserfreiem Traubenzucker versetzt und die Mischung bei 30 bis 35°C. krystallisiren lässt. Lösungen von reinem Traubenzucker lassen sich sogar im Vacuum, ähnlich wie der Rohrzucker, auf Korn verkochen.

Der Stärkezucker kommt gewöhnlich als dichte weisse Masse, zuweilen auch grobkörnig in Hutform, sowie geraspelt in Säcken in den Handel. Der gewöhnliche Traubenzucker enthält nur 60 bis 70 Proc. der reinen Verbindung $C^6H^{12}O^6$, indem ausser 15 bis 20 Proc. Wasser noch 10 bis 20 Proc. fremde Bestandtheile, namentlich schwer vergährbare, stark rechtsdrehende, in starkem Alkohol unlösliche, dextrinähnliche Verbindungen — Amylin, Gallisin — in demselben vorhanden sind. Wesentlich reiner ist der im Handel befindliche wasserfreie, vielfach in Amerika dargestellte Traubenzucker, welcher bis zu 98 Proc. $C^6H^{12}O^6$ enthält.

Ob das Gallisin als ein directes Umwandlungsproduct der Stärke, oder als ein indirectes, erst durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Traubenzucker gebildetes Product — Reversionsproduct — anzusehen ist, ist zweifelhaft. Jedenfalls besteht die Hauptmenge des Gallisins aus Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Gegen Bierhefe ist das Gallisin sehr widerstandsfähig, dagegen wird es durch wiederholte Einwirkung von Presshefe allmälig vollständig vergohren.

Eigenschaften. Der krystallwasserhaltige Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, bildet weisse, wenig harte, körnig-krystallinische oder warzenförmige Massen. Wasserfrei krystallisirt der Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, in kleinen, durchsichtigen, zu dichten Warzen vereinigten Prismen. Als Pulver auf die Zunge gebracht, zeigt er einen mehligen und weniger süssen Geschmack als der Rohrzucker. Ein Theil des letzteren süsst ebenso stark wie $2^1/_2$ Thle. Traubenzucker.

100 Thle. Wasser von 15° C. lösen 100 Thle. $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. 100 Thle. Alkohol von 85 Proc. lösen bei 17°C. 2 Thle. $C^6H^{12}O^6$, bei Siedehitze 21,7 Thle. Aus dieser Lösung scheidet sich der Traubenzucker wieder krystallwasserhaltig ab, wogegen er aus einer heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol wasserfrei zur Abscheidung gelangt. Auch aus sehr concentrirten, nur 12 bis 15 Proc. Wasser enthaltenden Lösungen krystallisirt bei 30 bis 35° C. wasserfreier Traubenzucker. Die wässerige Lösung des Traubenzuckers zeigt die Erscheinung der Birotation, d. h. eine frisch bereitete Lösung desselben lenkt nahezu doppelt so stark den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, als nach längerem Stehen oder nach dem Aufkochen. Das specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers ist bei einer frisch und kalt bereiteten Lösung für die wasserfreie, ohne Schmelzung entwässerte Verbindung $C^6H^{12}O^6$ und für den gelben Strahl *D* des Natriumlichtes: $[\alpha]_D = + 104^0$, für das Hydrat $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ $[\alpha]_D = + 90$ bis 96^0. Beim Stehen, schneller beim Kochen, nimmt das Drehungsvermögen der Traubenzuckerlösung ab, bis es für das Anhydrid $[\alpha]_D$ bei 17,5° C. in etwa 18procentiger Lösung nur noch $+ 52{,}85^0$, für das Hydrat $[\alpha]_D + 48{,}27^0$ beträgt (Soxhlet). Letzteres Drehungsvermögen besitzt auch die frisch bereitete

Lösung des durch Schmelzen entwässerten, amorphen Traubenzuckers, sowie auch die desjenigen Traubenzuckers, welcher erst in wässeriger Lösung gebildet ist, mithin auch die des Harnzuckers.

Enthalten 100 g Lösung *P* g wasserfreien Traubenzuckers, so ist nach Tollens bei 17° C. $[\alpha]_D = + 52{,}50^0 + 0{,}018796 . P + 0{,}00051683 . P^2$; für wasserhaltigen Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, $[\alpha]_D = + 47{,}73^0 + 0{,}015534 . P + 0{,}0003883 . P^2$. Diese Formeln haben für alle Concentrationen von 1 bis 100 Proc. Gültigkeit.

Der krystallisirte Traubenzucker, $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, erweicht beim raschen Erhitzen schon gegen 60° C., um gegen 86° C. zu schmelzen. Bei 100° verliert er sein Krystallwasser vollständig und bildet dann eine amorphe, hygroskopische Masse, die sich an der Luft allmälig wieder in den krystallisirten Zustand verwandelt. Bei langsamer Erhitzung, namentlich in einem trockenen Luftstrome, giebt der Traubenzucker sein Krystallwasser ab, ohne vorher zu schmelzen. Der wasserfrei krystallisirte Traubenzucker, $C^6H^{12}O^6$, schmilzt erst bei 146° C.; durch längeres Erhitzen auf 160 bis 170° C. geht der Traubenzucker durch Wasserabgabe in eine amorphe, bitterlich schmeckende Masse, das Glycosan: $C^6H^{10}O^5$, über, die durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in Traubenzucker verwandelt wird. Bei noch höherer Temperatur liefert er durch weitere Wasserabgabe eine braune, bitter schmeckende Masse, den Caramel (siehe Rohrzucker).

Entwässerter Traubenzucker löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf unter Bildung von Glycose-Schwefelsäure, bezüglich von Dextrin-Schwefelsäure (vergl. S. 814). Schon bei gelinder Erwärmung findet jedoch Verkohlung statt. Salpetersäure führt den Traubenzucker in Zuckersäure und Oxalsäure über. Chlor verwandelt ihn in wässeriger Lösung in Gluconsäure: $C^6H^{12}O^7$ (siehe S. 489). Brom wirkt in ähnlicher Weise wie Chlor, jedoch erst bei erhöhter Temperatur. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert der Traubenzucker ätherartige Verbindungen, die Acetylglycosen, d. h. Traubenzucker, in dem ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Acetyl: C^2H^3O, ersetzt sind. Bei Gegenwart von wenig $ZnCl^2$ wird krystallisirbare Pentacetylglycose: $C^6H^7(C^2H^3O)^5O^6$, gebildet. Acetylchlorid (5 Mol.) führt wasserfreien Traubenzucker (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur in Acetochlorhydrose: $C^6H^7(C^2H^3O)^4O^5 . Cl$, über; halbflüssige, bitter schmeckende, in Wasser unlösliche Masse.

Wässerige ätzende und kohlensaure Alkalien lösen den Traubenzucker unter Bildung salzartiger Verbindungen leicht auf. Beim Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen, bräunt sich die Lösung unter Bildung humusartiger Körper und der bisher wenig charakterisirten Glucinsäure und Melasinsäure. Bei Einwirkung von festem Kalihydrat auf geschmolzenen Traubenzucker (auch auf Rohrzucker) entsteht neben anderen Producten Acetol: $CH^3—CO—CH^2 . OH$ (siehe S. 311). Beim Erhitzen von Traubenzucker mit starkem Ammoniak auf 100° C. sollen neben anderen Körpern α-Glycosin: $C^6H^8N^2$, und β-Glycosin: $C^7H^{10}N^2$, als Flüssigkeiten von schwach basischem Charakter gebildet werden. Siedepunkt 136° C., bezüglich 160° C. Bleibt eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Traubenzucker in Methylalkohol einige Wochen sich selbst überlassen, so wird Glycosamin: $C^6H^{11}O^5 . NH^2$, gebildet; kleine, farblose Nadeln.

Nascirender, durch Natriumamalgam entwickelter Wasserstoff führt den Traubenzucker in Sorbit: $C^6H^{14}O^6$, als dessen Aldehyd er aufzufassen ist (siehe S. 265), über:

$$C^6H^{12}O^6 + 2H = C^6H^{14}O^6.$$

Neben Sorbit wird hierbei auch etwas Mannit, sowie auch Aethyl-, Isopropyl-, Hexylalkohol und Milchsäure gebildet.

Wird eine Lösung von Traubenzucker in Methylalkohol unter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht nach einigen Stunden Methylglucosid: $C^6H^{11}O^6 . CH^3$. Letzteres bildet farblose, süssschmeckende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei 160° C. schmelzen. Fehling'sche Kupferlösung wird beim kurzen Aufkochen kaum reducirt. Das Aethylglucosid: $C^6H^{11}O^6 . C^2H^5$, ist schwer krystallisirbar.

Die Lösungen der edlen Metalle werden durch Traubenzucker, besonders in der Wärme, unter Abscheidung des betreffenden Metalls reducirt. Auch aus alkalischer Quecksilbercyanid- und Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung wird durch Traubenzucker leicht Quecksilber abgeschieden (vergl. unten). Aus alkalischer Kupferlösung (vergl. unten) scheidet der Traubenzucker langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen rothes Kupferoxydul aus. In der wässerigen, von dem Kupferoxydul getrennten Flüssigkeit findet sich neben anderen Zersetzungsproducten Tartronsäure (s. S. 492). Auch eine Lösung von Kupferacetat — Barfoed's Reagens (s. S. 816) — wird durch Traubenzucker in der Wärme reducirt (Unterschied vom Dextrin und von der Maltose); ebenso erleidet auch Basisch-Wismuthnitrat eine Reduction, wenn es mit Natriumcarbonatlösung und Traubenzucker erwärmt wird. Eisenhydroxyd, auch Eisenoxydsalze und Eisenchlorid werden durch Traubenzucker in Eisenoxydulverbindungen, Ferricyankalium in alkalischer Lösung in Ferrocyankalium übergeführt.

Mit Natrium-, Calcium- und Baryumoxyd verbindet sich der Traubenzucker zu Saccharaten, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind, z. B. $C^6H^{12}O^6 . CaO$, $C^6H^{12}O^6 . 2BaO$. Mit Chlornatrium vereinigt sich der Traubenzucker in mehreren Verhältnissen, wenn er damit in concentrirter Lösung zusammengebracht wird. Die Verbindung $2C^6H^{12}O^6 + NaCl + H^2O$ scheidet sich oft beim Eindampfen von diabetischem Harn ab.

Ueber die Spaltung des Traubenzuckers durch Hefe siehe S. 234, über die Umwandlung desselben durch sogenannte thierische Fermente S. 236.

Mit freiem Phenylhydrazin verbindet sich der Traubenzucker in wässeriger Lösung zu Glycosehydrazon: $C^6H^{12}O^5 : N^2H . C^6H^5$, Dextrosephenylhydrazin, welches in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich ist und aus letzterem sich in farblosen, bei 145° C. schmelzenden Nadeln abscheidet. Durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird es in seine Componenten gespalten.

Wird Traubenzucker oder Glycosehydrazon in wässeriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich Glycosazon: $C^6H^{10}O^4 (N^2H . C^6H^5)^2$, in gelben, bei 204 bis 205° C. schmelzenden Krystallen ab. Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf Fruchtzucker, Mannose, Rohrzucker, Glycosamin und Isoglycosamin. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure liefert das Glycosazon Isoglycosamin: $C^6H^{11}O^5 . NH^2$, durch Einwirkung von starker Salzsäure schwach linksdrehendes Glycoson: $C^6H^{10}O^6$ (vergl. S. 819). Durch Reduction mit Zink und Essigsäure wird das Glycoson in — Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$, verwandelt: Uebergang von der Dextrose zur Lävulose —.

Isoglycosamin: $C^6H^{11}O^5.NH^2$, bildet einen linksdrehenden Syrup, der durch Einwirkung von salpetriger Säure Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$, liefert — Uebergang von der Dextrose zur Lävulose —.

Glycosamin: $C^6H^{11}O^5.NH^2$, Amidodextrose, entsteht beim Erwärmen von Chitin (Hummerschalen) mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade, wobei sich das Hydrochlorat in farblosen Nadeln ausscheidet. Das freie Glycosamin bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Reducirt Fehling'sche Kupferlösung; liefert mit salpetriger Säure eine zuckerartige Verbindung $C^6H^{12}O^6$: Chitose. Letztere wird durch Oxydation mit Bromwasser in die mit der Gluconsäure isomere Chitonsäure: $C^6H^{12}O^7$, durch Oxydation mit Salpetersäure in Isozuckersäure (siehe S. 532) verwandelt.

Glycosoxim: $C^6H^{12}O^5:N.OH$, durch Einwirkung von $NH^2.OH$ auf Glycose darstellbar, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 136 bis 137° C. schmelzende Nadeln.

Chloralose: $C^8H^{11}Cl^3O^6$. Werden gleiche Theile Chloral und wasserfreie Glucose zwei Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° C. erhitzt, so entstehen zwei isomere, rechtsdrehende Körper der Formel $C^8H^{11}Cl^3O^6$. Man löst das Einwirkungsproduct in Alkohol, versetzt diese Lösung zur Abscheidung von harzartigen Stoffen mit heissem Wasser und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit. Die zunächst auskrystallisirende β-Chloralose (Parachloralose) bildet glänzende, bei 230° C. schmelzende Blättchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol sind. Die α-Chloralose krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 185° C. schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol lösen. Die α-Chloralose ist unzersetzt flüchtig. Sie ist arzneilich empfohlen.

Erkennung. Zur Erkennung des Traubenzuckers dient besonders die stark reducirende Einwirkung, welche derselbe auf alkalische Kupferlösung, auf Kupferacetatlösung und auf Basisch-Wismuthnitrat in alkalischer Lösung ausübt (vergl. den Nachweis im Harn).

Specif. Gewicht wässeriger Traubenzuckerlösungen bei 17,5° C. nach Salomon.

Gramme $C^6H^{12}O^6$ in 100 ccm	Specifisches Gewicht	Gramme $C^6H^{12}O^6$ in 100 ccm	Specifisches Gewicht	Gramme $C^6H^{12}O^6$ in 100 ccm	Specifisches Gewicht
5	1,0192	25	1,0946	45	1,1680
10	1,0381	30	1,1130	50	1,1863
15	1,0571	35	1,1310	55	1,2040
20	1,0762	40	1,1494	60	1,2218

Anwendung. Der käufliche Traubenzucker findet sowohl in fester Form als auch als Stärkesyrup vielfache Anwendung. Die Hauptmengen dienen zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines, als Malzsurrogat bei der Herstellung des Bieres, sowie in gebrannter Form (Caramel, Zuckercouleur) zum Braunfärben von Bier, Wein, Branntwein etc. Kleinere Mengen davon finden an Stelle von Honig Verwendung zu Backwerken, Confitüren, Bonbons und Tafelsenf etc.

Prüfung. Bei der Werthschätzung des käuflichen Traubenzuckers und des Stärkesyrups ist auf Folgendes zu achten: Aeusseres, Farblosigkeit (klare,

blanke Beschaffenheit beim Capillairsyrup), Geruchlosigkeit, rein süsser Geschmack, Aschengehalt (etwa 0,5 Proc.), Wassergehalt (durch allmäliges Erhitzen auf 100° C., mit oder ohne Zusatz einer gewogenen Menge ausgeglühten Seesandes), neutrale Reaction, Gehalt an reinem Traubenzucker und an Dextrinen.

Die Bestimmung des Gehaltes an reinem Traubenzucker werde in annähernd einprocentiger Lösung nach Allihn oder Wein (s. unten) ausgeführt. Die Bestimmung des Dextrins, bezüglich der nicht vergährbaren Stoffe, geschieht gewöhnlich aus der Differenz [100 — (Proc. $C^6H^{12}O^6$ + Proc. Wasser + Proc. Asche)]. Soll das Dextrin direct bestimmt werden, so führe man es in Traubenzucker, ähnlich wie die Stärke, siehe S. 791, über und bestimme dann den Zuckergehalt von Neuem. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bestimmung ist alsdann auf Dextrin zu berechnen ($C^6H^{12}O^6 : C^6H^{10}O^5$).

Nachweis des Traubenzuckers im Harn.

a) Qualitativ.

Zur Entdeckung von Traubenzucker im Harn dienen verschiedene Methoden, von denen die gebräuchlichsten und zuverlässigsten im Nachstehenden erörtert werden mögen, Methoden, bei denen die sehr geringen Spuren von Traubenzucker, die in jedem normalen Harn, neben Spuren von Pentosen (s. S. 262), enthalten sind, nicht in Betracht kommen.

Ein diabetischer Harn kennzeichnet sich meist zunächst durch ein hohes specifisches Gewicht, sowie durch eine mehr oder minder starke Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles nach rechts. Die Menge des innerhalb von 24 Stunden gelassenen Urins pflegt bei Diabetes eine sehr grosse (4 bis 6 Liter) zu sein; die Farbe desselben ist meist eine grünlichgelbe.

Vor der weiteren Prüfung auf Traubenzucker ist zunächst die Abwesenheit von Eiweiss und von Schwefelwasserstoff zu constatiren, bezüglich bei deren Vorhandensein sind dieselben zuvor abzuscheiden. Zu diesem Zwecke erhitze man 10 ccm filtrirten Harns in einem Reagensglase zum Kochen und füge einige Tropfen Salpetersäure zu. Bei Abwesenheit von Eiweiss bleibt die Flüssigkeit klar, wogegen anderenfalls ein flockiger Niederschlag entsteht. Ist letzteres der Fall, so behandle man die zur Prüfung auf Traubenzucker zu verwendende Harnmenge in gleicher Weise, filtrire das ausgeschiedene Eiweiss ab und neutralisire das Filtrat mit verdünnter Natronlauge.

Um die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff in dem zu prüfenden Harn zu constatiren, versetze man eine Probe desselben mit einigen Tropfen Bleiessig. Eine hierdurch eintretende braunschwarze oder schwarze Färbung documentirt das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff. In letzterem Falle versetze man den betreffenden Harn vor der Prüfung auf Traubenzucker mit etwas fein vertheiltem Bleiweiss, schüttle ihn damit einige Zeit und filtrire alsdann.

Stark gefärbter Harn ist vor der Prüfung auf Traubenzucker durch Schütteln mit etwas reiner Thierkohle zu entfärben.

Nachweis des Traubenzuckers:

1. Die Methode von Trommer oder von Fehling, beruhend auf der durch Traubenzucker bewirkten Reduction einer alkalischen Kupferlösung. Die Bereitung der letzteren, der sogenannten Fehling'schen Kupferlösung, geschieht in folgender Art: 34,639 g *) reinen, zerriebenen, durch Pressen

*) Soll die Fehling'sche Lösung nur zur qualitativen Prüfung auf Traubenzucker dienen, so genügt es, wenn obige Menge nur annähernd genau abgewogen wird, wogegen zur quantitativen Benutzung eine genaue Abwägung erforderlich ist.

zwischen Fliesspapier von anhaftender Feuchtigkeit befreiten Kupfervitriols löse man in etwa 200 bis 300 ccm destillirten Wassers auf und verdünne alsdann die Lösung auf genau 500 ccm. In einem anderen 500 ccm fassenden Gefässe löse man alsdann 60 g reinen, käuflichen, frisch geschmolzenen Natriumhydroxyds in etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser, füge dieser Lauge (an deren Stelle können auch 120 g einer frisch bereiteten Natronlauge von 1,540 specif. Gewicht angewendet werden) eine Lösung von 173 g reinen, krystallisirten Kalium-Natriumtartrats in etwa 300 ccm Wasser zu und verdünne diese Flüssigkeit ebenfalls genau auf 500 ccm. Die auf diese Weise bereiteten Lösungen sind gesondert in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren und unmittelbar vor dem Gebrauche zu gleichen Volumen mit einander zu mischen.

Vor einer jeden Anwendung der Fehling'schen Lösung versäume man nicht, dieselbe auf ihre normale Beschaffenheit zu prüfen! Zu diesem Zwecke verdünne man 10 ccm der fertigen Lösung mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser und erhitze einige Minuten lang zum Kochen. Nur wenn hierbei durchaus keine Abscheidung von rothem Kupferoxydul eintritt, ist die Lösung zur Prüfung auf Traubenzucker anwendbar!

Um einen Harn auf Traubenzucker zu prüfen, erhitze man in einem Reagensglase 5 bis 10 ccm Fehling'scher Lösung zum Kochen, füge ein gleiches Volum des zuvor filtrirten, schwefelwasserstoff- und eiweissfreien Harns zu und koche das Gemisch noch einmal auf. Bei Gegenwart von Traubenzucker tritt eine mehr oder minder starke Rothfärbung in Folge einer Abscheidung von rothem Kupferoxydul ein, während anderenfalls das Gemisch keine Veränderung erleidet.

Da unter Umständen auch grössere Mengen von Harnsäure und von Kreatinin schwach reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung einwirken können, ebenso der nach dem Genusse von Rheum, Kairin, von Chinin in grösseren Dosen, von Terpentinöl und besonders von Chloralhydrat gelassene Harn, in Folge seines Gehaltes an Urochloralsäure (siehe S. 296), durch ein schwaches Reductionsvermögen ausgezeichnet ist, so führe man zur Bestätigung der beobachteten Reduction noch die Böttcher'sche, bez. Nylander'sche Probe und die Gährungsprobe aus.

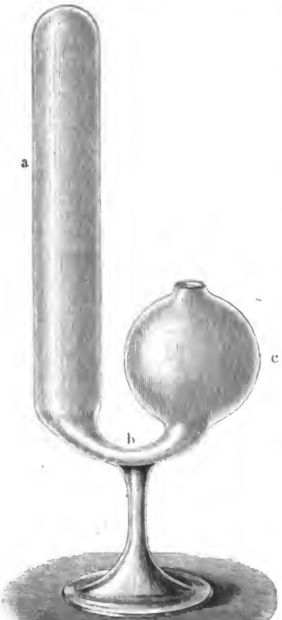
2. Die Böttcher'sche Methode des Nachweises von Traubenzucker beruht auf der Reduction von Basisch-Wismuthnitrat in alkalischer Lösung. Chloralharn, Harnsäure und andere Harnbestandtheile sind unter diesen Bedingungen ohne Einwirkung. Zu diesem Zwecke versetzt man 10 ccm des zu prüfenden, eiweiss- und schwefelwasserstofffreien (siehe oben) Harns mit dem gleichen Volum einer kalt gesättigten Lösung von reinem Natriumcarbonat (etwa 1 Thl. krystallisirten Salzes auf 2 Thle. Wasser), fügt etwas Basisch-Wismuthnitrat hinzu (etwa eine kleine Messerspitze voll) und kocht einige Minuten lang. Die Anwesenheit von Traubenzucker zeigt sich alsdann, je nach der Menge desselben, durch eine Grau- bis Schwarzfärbung des Wismuthsalzes an. Bei sehr geringen Zuckermengen wende man möglichst wenig Wismuthsubnitrat an, damit die eintretende geringe Reduction nicht durch den vorhandenen Ueberschuss weissen Salzes verdeckt werde. Lässt man die in obiger Weise behandelte Probe ruhig stehen, so setzt sich meist das unveränderte Wismuthsalz zunächst zu Boden, und hierauf lagert sich dann das reducirte Salz in Gestalt eines grau- bis sammetschwarzen Ringes ab.

Sehr gut gelingt auch obige Reaction unter Anwendung einer alkalischen Lösung von Wismuthtartrat. Letztere wird nach Nylander·

erhalten, indem man 2 g Basisch-Wismuthnitrat mit 4 g Kalium-Natriumtartrat verreibt und die Mischung bei gelinder Wärme in 100 g Natronlauge von 10 Proc. NaOH auflöst. Die Lösung werde nach dem Absetzen und Filtriren in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Um mit dieser Lösung einen Harn auf Zucker zu prüfen, versetze man 10 ccm eiweiss- und schwefelwasserstofffreien Harns mit 1 ccm Wismuthlösung und erhitze die Mischung 2 bis 5 Minuten zum Sieden. Bei Anwesenheit von Traubenzucker tritt Braun- bis Schwarzfärbung der Mischung ein.

Fig. 85.



Natürliche Grösse.

Die alkalische Wismuthtartratlösung werde vor dem Gebrauche auf ihre normale Beschaffenheit geprüft und zu diesem Zwecke nach der Verdünnung mit der 10fachen Menge Wasser einige Minuten lang gekocht. Es trete hierbei weder Färbung noch Abscheidung von reducirtem Wismuth ein!

Da der nach dem Genuss von Chloralhydrat und von anderen Arzneimitteln (siehe oben) gelassene Harn unter Umständen auch eine Dunkelfärbung bei Ausführung der Böttcher'schen und der Nylander'schen Probe hervorrufen kann, so führe man bei obwaltenden Zweifeln, zum endgültigen Nachweise von Traubenzucker, noch die Gährungsprobe und Polarisationsprobe aus.

3. Gährungsprobe. Etwa 20 ccm des zu prüfenden Harns werden, mit etwas fein vertheilter, zuckerfreier Presshefe oder sonstiger reiner Hefe gleichmässig gemischt, in den kleinen Gährungsapparat (Fig. 85) gebracht und damit das Rohr *a* vollständig angefüllt. Letzteres wird dann bei *b* durch ein kleines Tröpfchen Quecksilber abgeschlossen und 12 bis 24 Stunden lang bei 20 bis 25° C. bei Seite gestellt. Enthält der Harn Traubenzucker, so tritt nach kürzerer oder längerer Zeit alkoholische Gährung ein und sammelt sich in Folge dessen in *a* Kohlensäureanhydrid an. Zur Prüfung der Reinheit und Gährungsfähigkeit der angewendeten Hefe beschicke man in derselben Weise einen zweiten Apparat mit Traubenzuckerlösung von 1 bis 2 Proc. und einen dritten Apparat mit Wasser, unter Zufügung einer kleinen Menge derselben Hefe. Ist die Hefe für obigen Zweck brauchbar, so trete im ersteren Falle Kohlensäureentwickelung ein, im letzteren dagegen nicht.

An Stelle obiger Gährungsapparate können auch kleine, etwa 1 cm weite Reagensgläser (*a*, Fig. 86) Verwendung finden, die man mit dem Harn-Hefegemisch vollständig anfüllt, dann den mit einem engen, U-förmig gebogenen

Rohre (*b*) versehenen Stopfen derartig eindrückt, dass in *a* keine Luft eindringt und hierauf das Reagensglas in der durch Fig. 86 illustrirten Stellung 12 bis 24 Stunden lang bei 20 bis 25° C. in ein Becherglas stellt. Der zu prüfende Harn darf nicht alkalisch reagiren.

Fig. 86.



4. Das Verhalten im Polarisationsapparate (s. S. 837).

Zur weiteren Charakterisirung des Traubenzuckers im Harne sind besonders noch die Proben von Knapp und von Sachse, sowie die Bleiprobe und das Verhalten gegen Phenylhydrazin (s. S. 819 und 826) im Gebrauche. Erstere beruhen darauf, dass Cyanquecksilber, bezüglich Quecksilberjodid-Jodkalium in alkalischer Lösung durch Traubenzucker in der Siedehitze zu metallischem Quecksilber reducirt werden, der mit den betreffenden Lösungen versetzte Harn bei Gegenwart von Traubenzucker in der Wärme somit eine Graufärbung erleidet.

Die Knapp'sche Quecksilberlösung wird bereitet, indem man 10 g Cyanquecksilber in Wasser löst, 100 ccm Natronlauge vom specif. Gewichte 1,145 zusetzt und die Lösung mit Wasser auf 1000 ccm verdünnt.

Die Sachse'sche Quecksilberlösung wird erhalten durch Lösen von 1,8 g Quecksilberjodid und 2,5 g Jodkalium in wenig Wasser, Versetzen der Flüssigkeit mit 8 g Kalihydrat (*fusum*) und Verdünnen der Mischung auf 100 ccm.

Bleiprobe. Man mischt 10 ccm Harn oder mehr mit Bleiacetatlösung im Ueberschuss (d. h. bis durch weiteren Zusatz keine Fällung mehr entsteht), filtrirt, fügt zu dem Filtrate Ammoniak bis zur bleibenden Fällung und erwärmt im kochenden Wasserbade. Bei Gegenwart von Traubenzucker nimmt der Niederschlag eine rosa- bis fleischrothe Färbung an (Rubner).

b) Quantitativ.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers im Harn geschieht entweder auf gewichts- oder maassanalytischem Wege mittelst Fehling'scher Kupferlösung, oder durch Circumpolarisation.

1. Bestimmung mittelst Fehling'scher Kupferlösung.

Man nahm früher an, dass die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung durch Traubenzucker nach einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse stattfinde, da 1 Mol. Traubenzucker annähernd ausreicht, um die in 5 Mol. Kupfersulfat enthaltene Menge von Kupferoxyd zu Kupferoxydul in alkalischer Lösung zu reduciren. Da nach dieser Annahme 1 Mol. $C^6H^{12}O^6$ 5 Mol. $CuSO^4 + 5H^2O$ reducirt, so würden 34,639 g $CuSO^4 + 5H^2O$, welche nach obigen Angaben in 1 Liter Fehling'scher Lösung enthalten sind, durch 5 g $C^6H^{12}O^6$ reducirt werden:

$$\underset{(1246)}{5[CuSO^4 + 5H^2O]} : \underset{(180)}{C^6H^{12}O^6} = 34,639 : x; \quad x = 5,0,$$

oder 1 ccm obiger Fehling'scher Lösung würde 0,005 g Traubenzucker entsprechen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die bei der Einwirkung von Traubenzucker auf alkalische Kupferlösung gefundenen Reductionswerthe mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse nichts zu thun haben, sondern dass das Reductionsverhältniss nur für ganz bestimmte Be-

dingungen und für ganz bestimmte Concentration der Kupfer- und der Zuckerlösung ein constantes ist. Aendern sich diese Bedingungen, so ändert sich auch das zwischen dem Traubenzucker und der alkalischen Kupferlösung obwaltende Reductionsverhältniss. Zur Erzielung genauer Resultate ist es daher bei der Bestimmung des Traubenzuckers mittelst Fehling'scher Kupferlösung erforderlich, unter ganz bestimmten Bedingungen und Concentrationsverhältnissen, sowie unter Zugrundelegung bestimmter, empirisch ermittelter Reductionswerthe zu arbeiten.

a) Gewichtsanalytisch. 1. Nach Märcker. Behufs gewichtsanalytischer Bestimmung des Traubenzuckers im Harne bringe man in ein mit 100 ccm-Marke versehenes Becherglas 25 ccm Fehling'scher Lösung (je 12,5 ccm der Lösungen ihrer Einzelbestandtheile, siehe S. 828), füge hierzu 10 ccm des zu prüfenden, eiweiss- und schwefelwasserstofffreien, filtrirten Harns (oder einer anderen, etwa 1 procentigen Traubenzuckerlösung) und hierauf so viel Wasser, dass das Becherglas bis zur 100 ccm-Marke angefüllt wird. Ist der Harn stark gefärbt, so entfärbe man ihn zuvor durch etwas reine Thierkohle. Das Becherglas werde sodann, bedeckt mit einem Uhrglase, in ein Wasserbad so tief eingesenkt, als es von obigem Gemische angefüllt ist, und 20 Minuten lang in dem kochenden Wasser des Wasserbades erhitzt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul werde hierauf sofort auf einem kleinen Filter gesammelt, mit etwa 300 ccm kochenden Wassers ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel oder im Rose'schen Tiegel, nach dem Verbrennen des Filters, im Wasserstoffstrome geglüht (vergl. I. anorgan. Theil, S. 259) und schliesslich das nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome zurückbleibende metallische Kupfer gewogen.

Der zu prüfende Harn darf zu obiger Bestimmung nicht mehr als 1,2 Proc. Traubenzucker enthalten. Enthält derselbe mehr davon, stellt sich daher bei obiger Bestimmung heraus, dass die in 25 ccm Fehling'scher Lösung enthaltene Kupfermenge nicht ausreicht, so ist der Harn zuvor so weit mit Wasser zu verdünnen, dass sein Gehalt an Traubenzucker 1 bis 1,2 Proc. beträgt. Enthält der zu prüfende Harn wesentlich weniger als 1 Proc. Traubenzucker, so ist zur Bestimmung an Stelle von 10 ccm ein entsprechend grösseres Harnquantum anzuwenden.

Aus der Menge des ermittelten metallischen Kupfers ergiebt sich die entsprechende Quantität Traubenzucker nach nachstehender, von M. Märcker, unter Berücksichtigung der durch die Filtration durch Papier und durch die Reduction im Wasserstoffstrome bedingten Fehler, aufgestellten Tabelle:

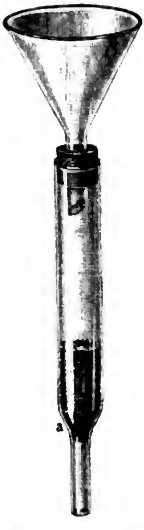
0,196 g	gefundenen	Kupfers	entsprechen	0,1111 g	$C^6H^{12}O^6$	
0,1947 „	„	„	„	0,110 „	„	
0,1885 „	„	„	„	0,105 „	„	
0,182 „	„	„	„	0,100 „	„	
0,1751 „	„	„	„	0,095 „	„	
0,1679 „	„	„	„	0,090 „	„	
0,1604 „	„	„	„	0,085 „	„	
0,1525 „	„	„	„	0,080 „	„	
0,1444 „	„	„	„	0,075 „	„	
0,1358 „	„	„	„	0,070 „	„	
0,127 „	„	„	„	0,065 „	„	
0,1178 „	„	„	„	0,060 „	„	
0,1082 „	„	„	„	0,055 „	„	
0,0983 „	„	„	„	0,050 „	„	

Sollte die gefundene Kupfermenge zwischen zwei der vorstehenden Zahlen liegen, so ist das entsprechende Traubenzuckerquantum leicht durch Rechnung, unter Berücksichtigung der zunächst liegenden Zahlen obiger Tabelle, zu finden. Hätten 10 ccm Harn z. B. 0,1895 g Kupfer geliefert, so betrüge der Zuckergehalt 0,1058 g oder 1,058 Proc.:

0,1947 g Cu entsprechen nach obiger Tabelle 0,110 g $C^6H^{12}O^6$; 0,1885 g Cu entsprechen 0,105 g $C^6H^{12}O^6$, mithin sind 0,1947 — 0,1885 oder 0,0062 g Cu = 0,005 g $C^6H^{12}O^6$, oder 0,001 g Cu = 0,0008 g $C^6H^{12}O^6$. Die gefundenen 0,1895 g Cu entsprechen somit 0,1058 g $C^6H^{12}O^6$.

2. Nach Allihn. In ein etwa 300 ccm fassendes Becherglas bringe man je 30 ccm nachstehender Seignettesalzlösung und Kupfersulfatlösung (siehe S. 834) und erhitze die Mischung auf dem Drahtnetze oder Sandbade zum Kochen. Zu der siedenden Flüssigkeit lässt man dann 25 ccm des eiweiss- und schwefelwasserstofffreien Harns (oder einer anderen, etwa 1 procentigen Traubenzuckerlösung) zufliessen, kocht das Gemisch noch einmal auf und filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort ab. Zum Filtriren bedient man sich eines Asbestfilterröhrchens (Fig. 87). Zur Herstellung desselben zieht man ein Stück schwer schmelzbaren Glasrohres (Verbrennungsrohr) an dem einen Ende etwa zur halben Weite aus, bringt in den weiteren, etwa 10 cm langen Theil bei *a* einen kleinen Pfropfen aus Glaswolle und füllt dann das Röhrchen 1 bis 1,5 cm hoch mit frisch ausgeglühtem, langfaserigem, weichem Asbest. Der Asbest darf weder zu locker noch zu fest gestopft sein. Meist thut man gut, auf den ziemlich festgedrückten Asbest noch einen kleinen, ganz lockeren Asbestpfropfen zu setzen, in welchem sich dann das Kupferoxydul beim Filtriren vertheilt.

Fig. 87.



Das fertige Filtrirröhrchen wird dann zunächst mit der Gasflamme vorsichtig, indem man gleichzeitig einen trockenen Luftstrom durchsaugt, zur Entfernung aller Feuchtigkeit erhitzt und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Die zu filtrirende Flüssigkeit wird alsdann mit Hülfe eines aufgesetzten kleinen Trichterchens auf das Asbestfilter gebracht und das abgeschiedene Kupferoxydul mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen. Behufs schnellerer Filtration kann man das Röhrchen mit einer Saugvorrichtung in Verbindung setzen (siehe I. anorgan. Theil, S. 34 und 35). Um das Trocknen zu beschleunigen, wäscht man das Asbestfilter schliesslich mit Alkohol und mit Aether aus. Nach dem Trocknen spannt man das Filtrirröhrchen geneigt ein, leitet einen Strom trockenen Wasserstoffgases hindurch und erhitzt den Asbestpfropfen (nicht die Glaswolle) gelinde mit der Gasflamme, bis das Kupferoxydul vollständig zu Kupfer reducirt ist, was leicht an der Färbung zu erkennen ist. Hierauf lässt man das Röhrchen im Wasserstoffstrome erkalten, bringt es in einen Exsiccator, lässt es noch $^1/_4$ Stunde darin stehen und wägt alsdann. Die Menge des Traubenzuckers ist dann unter Zugrundelegung nachstehender Tabelle zu berechnen.

An Stelle des Filtrirröhrchens (Fig. 87) kann zweckmässig auch ein, mittelst eines Kautschukringes (*b*) in eine Saugflasche (*c*) eingepasster Porcellan-

oder Platintiegel (*a*, Fig. 88), dessen Boden siebartig durchlöchert ist (Gooch'scher Tiegel), Verwendung finden. Den Boden eines derartigen Tiegels bedeckt man mit einer gleichmässigen, filtrirpapierdicken Asbestschicht, indem man langfaserigen, weichen Asbest mit Wasser wiederholt anschüttelt, die feinen Partikelchen abschlämmt und dann nur die langen Fasern, mit Hülfe einer bei *c* angebrachten Saugvorrichtung, auf den Boden des Tiegels festsaugt. Hierauf wird der Tiegel aus der Saugflasche herausgenommen, vorsichtig getrocknet, mit durchbohrtem Deckel versehen, geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Alsdann presst man den Tiegel wieder in die Saugflasche *c* ein, sammelt das Kupferoxydul in demselben, wäscht es, wie oben angegeben, aus, glüht es nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome (siehe I. anorgan. Theil, S. 259), lässt das gebildete Kupfer im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Letztere Operationen sind bis zur Erzielung eines constanten Gewichtes zu wiederholen.

Fig. 88.



Reduc. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduc. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduc. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduc. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg
10	6,1	130	66,2	250	129,2	370	195,7
20	11,0	140	71,3	260	134,6	380	201,4
30	16,0	150	76,5	270	140,0	390	207,1
40	20,9	160	81,7	280	145,5	400	212,9
50	25,9	170	86,9	290	151,0	410	218,7
60	30,8	180	92,1	300	156,5	420	224,5
70	35,8	190	97,3	310	162,0	430	230,4
80	40,8	200	102,6	320	167,5	440	236,3
90	45,9	210	107,9	330	173,1	450	242,2
100	50,9	220	113,2	340	178,7	460	248,1
110	56,0	230	118,5	350	184,3		
120	61,1	240	123,9	360	190,0		

Die zwischen obigen Zahlen liegenden Werthe sind leicht durch Rechnung zu ermitteln (vergl. oben).

Zur obigen Bestimmung ist eine besondere Seignettesalzlösung erforderlich: 173 g Seignettesalz und 125 g Kalihydrat zu 500 ccm. Die Kupfersulfatlösung: 34,6 g $CuSO^4 + 5H^2O$: 500 ccm, entspricht der von Fehling.

3. Nach E. Wein. Um bei der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers im Harn oder in anderen Flüssigkeiten die gewöhnliche Fehling'sche Kupferlösung (siehe S. 828) verwenden zu können, verfährt man ganz genau

nach dem Verfahren von Allihn (siehe oben), nur wird das Gemisch aus Fehling'scher Kupferlösung und Harn oder Traubenzuckerlösung zwei Minuten lang im Kochen erhalten. Die Menge des Traubenzuckers ist schliesslich unter Zugrundelegung der nachstehenden, von E. Wein aufgestellten Tabelle zu berechnen:

Reduc. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduc. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduc. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg	Reduc. Kupfer mg	$C^6H^{12}O^6$ mg
15	7,0	130	65,1	245	125,5	360	188,9
20	9,5	135	67,7	250	128,3	365	191,8
25	12,0	140	70,3	255	131,1	370	194,7
30	14,6	145	73,9	260	133,7	375	197,6
35	17,1	150	75,5	265	136,4	380	200,5
40	19,6	155	78,2	270	139,1	385	203,4
45	22,1	160	80,8	275	141,9	390	206,3
50	24,6	165	83,4	280	144,6	395	209,1
55	27,2	170	86,0	285	147,3	400	212,0
60	29,7	175	88,6	290	150,0	405	214,9
65	32,2	180	91,2	295	152,8	410	217,8
70	34,7	185	93,8	300	155,6	415	220,7
75	37,3	190	96,4	305	158,3	420	223,6
80	39,8	195	99,1	310	161,1	425	226,5
85	42,3	200	101,7	315	163,9	430	229,4
90	44,8	205	104,4	320	166,7	435	232,4
95	47,4	210	107,0	325	169,4	440	235,3
100	49,9	215	109,7	330	172,2	445	237,6
105	52,4	220	112,3	335	175,0	450	240,6
110	54,9	225	115,0	340	177,8	455	243,5
115	57,5	230	117,6	345	180,6	460	246,5
120	60,0	235	120,2	350	183,3	465	249,4
125	62,5	240	122,9	355	186,1	470	252,4

Die Zwischenwerthe sind leicht durch Rechnung zu finden (s. S. 833).

b) Maassanalytisch. Bei der maassanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers mittelst Fehling'scher Kupferlösung ist es zur Erzielung genauer Resultate erforderlich, dass das Quantum zuckerhaltiger Flüssigkeit, welches zur vollständigen Reduction der angewendeten Kupferlösung nöthig ist, mit einem Male der letzteren zugefügt werde. Geschieht der Zusatz der zuckerhaltigen Flüssigkeit zu der Kupferlösung nur allmälig, wie dies bei den gewöhnlichen Titrationen der Fall zu sein pflegt, so ist das erzielte Resultat ein unrichtiges, da die ersten Cubikcentimeter stärker reduciren, als die zuletzt zugefügten. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, verfahre man in folgender

Weise: In je sechs dünnwandige, weite, I bis VI signirte Reagensgläser bringe man genau 5 ccm Fehling'scher Kupferlösung*), verdünne dieselbe etwa mit der vierfachen Menge Wasser und füge alsdann zu dem Inhalte des ersten Glases (I) aus einer Bürette 1 ccm des zu prüfenden, eiweiss- und schwefelwasserstofffreien, filtrirten Harns, zu dem Inhalte des zweiten Glases (II) 2 ccm, des dritten (III) 3 ccm, des vierten (IV) 4 ccm, des fünften (V) 5 ccm und des sechsten (VI) 6 ccm desselben Harns. Hierauf senke man diese sechs Reagensgläser nach dem Umschütteln in kochendes Wasser ein, lasse sie darin 15 Minuten lang stehen und sehe dann zu, bei welchem derselben eine vollständige Reduction der Kupferlösung stattgefunden hat. Letztere wird sich einestheils erkennen lassen durch das Verschwundensein der blauen Färbung**), anderentheils dadurch, dass man sofort etwas von dem erhitzten Gemische filtrirt, das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und es alsdann mit Ferrocyankaliumlösung oder Schwefelwasserstoffwasser auf Kupfer prüft. Die Anwesenheit desselben würde sich in ersterem Falle durch eine rothbraune, in letzterem Falle durch eine schwärzliche Färbung darthun. Diese Prüfung lässt sich auch in der Weise ausführen, dass man ein oder zwei Tropfen des erhitzten Gemisches auf doppeltes oder dreifaches Filtrirpapier bringt und letzteres dann auf der Rückseite, nachdem die Flüssigkeit farblos durchgedrungen ist, mit Essigsäure enthaltender Ferrocyankaliumlösung oder mit Schwefelwasserstoffwasser betupft. Stellt sich bei dieser Prüfung nun z. B. heraus, dass Nr. IV noch unveränderte Kupferlösung enthält, in Nr. V dagegen eine vollständige Reduction eingetreten ist, so ist hierdurch erwiesen, dass das Quantum Harn, welches 5 ccm Fehling'sche Lösung zu reduciren im Stande ist, zwischen 4 und 5 ccm liegen muss. Zur weiteren genauen Bestimmung der erforderlichen Harnmenge führe man alsdann in der gleichen Weise eine neue Bestimmung derartig aus, dass man zu 5 ccm Fehling'scher Kupferlösung, nach der Verdünnung mit dem vierfachen Volumen Wasser, 4,2 ccm, zu einer zweiten Probe 4,4 ccm, zu einer dritten 4,6 ccm, zu einer vierten 4,8 ccm Harn zufügt und die betreffenden Gemische abermals 15 Minuten lang in kochendes Wasser stellt. Filtrirt man hierauf rasch die heissen Mischungen, so wird nach dem Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure sich durch Ferrocyankaliumlösung leicht ermitteln lassen, in welcher Probe vollständige Reduction eingetreten war, und in welcher noch nicht. Fand sich z. B. in dem Filtrate der 4,4 ccm Harn enthaltenden Probe noch Kupfer, in dem der 4,6 ccm Harn enthaltenden dagegen nicht, so muss somit das zur Reduction erforderliche Harnquantum 4,5 ccm betragen.

Unter obigen Bedingungen und unter Anwendung von $\frac{1}{2}$- bis 1 procentigen Traubenzuckerlösungen entspricht 1 ccm Fehling'scher Kupferlösung rund 0,005 g Traubenzucker (genau 0,00494 g). In obigem Beispiele waren angewandt 5 ccm Fehling'scher Lösung; dieselben wurden reducirt durch 4,5 ccm Harn, letztere müssen also enthalten $5 \times 0,005$ g Traubenzucker oder 0,55 Proc. $C^6H^{12}O^6$:

$$4,5 : 0,025 = 100 : x; \quad x = 0,55.$$

Stellt sich bei obiger Prüfung heraus, dass der betreffende Harn wesentlich mehr als 1 Proc. Traubenzucker enthält, also schon weniger als 2,5 ccm

---

*) Die Fehling'sche Lösung werde zuvor durch Mischen gleicher Volume ihrer Componenten (s. S. 829) frisch hergestellt und alsdann zunächst auf ihre normale Beschaffenheit, wie S. 829 erörtert, geprüft.

**) Das ausgeschiedene Kupferoxydul setzt sich leicht ab, so lange noch Kupferlösung im Ueberschusse vorhanden ist, und zwar um so besser, je mehr sich der Zuckergehalt des Harns 1 Proc. nähert.

davon ausreichend sind, um 5 ccm Fehling'scher Lösung vollständig zu reduciren, so ist derselbe zur Prüfung mit einem abgemessenen Quantum Wasser so weit zu verdünnen, dass der Traubenzuckergehalt annähernd 1 Proc. beträgt. Enthält der Harn weniger als 0,5 Proc. Traubenzucker, so ist derselbe behufs genauer Ermittelung der vorhandenen Zuckermenge so weit einzudampfen, dass letztere 0,5 bis 1,0 Proc. beträgt. Die durch die Verdünnung, bezüglich durch die Verdampfung bedingten Volumveränderungen des zu prüfenden Harns sind natürlich bei der procentischen Berechnung der ermittelten Traubenzuckermenge mit in Rechnung zu ziehen. Stark gefärbte Harne sind vor der Prüfung durch etwas reine Thierkohle zunächst zu entfärben.

Wendet man die Fehling'sche Lösung unverdünnt zur Bestimmung des Traubenzuckers an, so ist das Reductionsvermögen derselben ein schwächeres, als im verdünnten Zustande. Unter diesen Versuchsbedingungen entspricht alsdann 1 ccm Fehling'scher Lösung nur 0,00475 g Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$.

2. Bestimmung durch Polarisation.

Um den Traubenzuckergehalt des Harns durch Circumpolarisation zu bestimmen, bedient man sich meist des Polarisationsapparates von Mitscherlich oder von Ventzke-Soleil, oder des Polaristrobometers von Wild. Ueber das Princip und die Einrichtung dieser Apparate sind die ausführlichen Lehrbücher der Physik zu befragen.

In den meisten Fällen kann der diabetische Harn, sobald er nur vollkommen klar filtrirt ist, direct im Polarisationsapparate untersucht werden. Enthält derselbe Eiweiss, so ist letzteres vor der Polarisation zunächst zu entfernen (s. S. 828), da es, dem Traubenzucker entgegengesetzt, die Polarisationsebene nach links ablenkt. Stark gefärbte Harne sind vor der Polarisation durch etwas reine Thierkohle oder durch Zusatz von Bleiessig (1 Vol. auf 10 Vol. des schwach sauer reagirenden Harns) und darauf folgendes Filtriren, zu entfärben. Die durch die Bleiacetatlösung bedingte Verdünnung (10 : 11) ist natürlich bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Bei der Bestimmung des Traubenzuckers im Harne kann man die specifische Drehung desselben als constant zu $+ 53{,}0^0$ für 100 g Glucose in 100 g annehmen. Eine Ablenkung von 1^0 entspricht daher bei Anwendung eines 1-Decimeterrohres $\frac{100}{53{,}0}$ g Traubenzucker in 100 g Harn. Bei Benutzung eines 2-Decimeterrohres hat man die abgelesene Drehung oder die nach obiger Formel berechnete Zuckermenge noch durch 2 zu dividiren.

Ist der Mitscherlich'sche oder Ventzke-Soleil'sche Polarisationsapparat direct als Diabetometer eingestellt, wie die zur Harnuntersuchung bestimmten Instrumente es gewöhnlich zu sein pflegen, so liest man bei der Anwendung einer rund 200 mm langen Beobachtungsröhre die Procente Traubenzucker, welche in 100 ccm Harn enthalten sind, direct an der empirischen Scala mit Hülfe des Nonius ab, indem jeder Scalentheil 1 Proc., jeder Theilstrich des Nonius, vom Nullpunkte des letzteren an bis inclusive des ersten mit einem Scalentheilstrich zusammenfallenden Striches gerechnet, $^1/_{10}$ Proc. $C^6H^{12}O^6$ entspricht. Bei Anwendung einer nur 100 mm langen Beobachtungsröhre entspricht jeder Scalentheil 2 Proc., jeder Strich des Nonius $^2/_{10}$ Proc. $C^6H^{12}O^6$.

Bei Anwendung des Wild'schen Polaristrobometers ergiebt sich die in 100 ccm des geprüften Harns enthaltene Gewichtsmenge Harnzucker nach Grammen (c) mittelst der Formel

$$c = 1{,}8868 + \frac{\alpha}{L},$$

in welcher 1,8868 die Drehungsconstante des Traubenzuckers, *L* die Länge des Beobachtungsrohres in Decimetern ausdrückt und *a* den gefundenen Drehungswinkel darstellt.

Die polarimetrischen Bestimmungen des Traubenzuckers im Harn fallen bisweilen gegen die titrimetrischen oder gewichtsanalytischen Bestimmungen etwas zu niedrig aus, da die diabetischen Harne häufig linksdrehende Substanzen (z. B. β-Oxybuttersäure, s. S. 484) enthalten.

Um Traubenzucker in Pflanzensäften nachzuweisen und zu bestimmen, erhitze man dieselben zum Kochen, colire nach dem Erkalten und füge einem abgemessenen Volumen zur Abscheidung der Eiweissstoffe etc. tropfenweise soviel Bleiessig zu, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Nach dem Absetzen filtrire man, versetze das Filtrat zur Entfernung des Bleiüberschusses mit Sodalösung oder entbleie besser dasselbe durch Schwefelwasserstoff, filtrire abermals und dampfe alsdann die Flüssigkeit bis zum ursprünglichen Volumen wieder ein. In der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit kann alsdann der Nachweis des Traubenzuckers qualitativ und eventuell auch quantitativ mittelst Fehling'scher Kupferlösung, wie im Vorstehenden erörtert ist, zur Ausführung gelangen.

Die Bestimmung des Traubenzuckers im Weine (vergl. S. 215) ist auf gewichts- oder maassanalytischem Wege in analoger Weise auszuführen wie die im Harn. Um in den gewöhnlichen Weinen den Gehalt an Traubenzucker auf die zu einer genauen Bestimmung erforderliche Menge von 0,5 bis 1 Proc. zu erhöhen, dampfe man den nöthigenfalls zuvor durch Thierkohle entfärbten Wein auf das halbe Volum ein und verwende ihn alsdann nach nochmaliger Filtration zur Bestimmung.

Ueber die Bestimmung des Zuckers im Biere siehe Maltose.

Links-Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ (— Glucose), entsteht durch Reduction des Anhydrids der Links-Gluconsäure (siehe S. 489) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Warzenförmige, bei 142° C. schmelzende Krystalle, welche mit Bierhefe nicht vergähren. Linksdrehend. Das Osazon schmilzt bei 204 bis 205° C.

Inactiver Traubenzucker (0-Glucose), ist nur als Syrup bekannt. Er wird durch Vereinigung gleicher Molecüle + und — Glucose, sowie durch Reduction von inactiver Gluconsäure (siehe S. 489) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung gewonnen. Durch Bierhefe wird er in vergährende + Glycose und in nicht vergährende — Glycose gespalten. Das Osazon schmilzt bei 217 bis 218° C.

Rechts-Mannose: $C^6H^{12}O^6$ (Seminose), wird, neben Fruchtzucker, gebildet bei der Oxydation des naturellen (+) Mannits mit verdünnter Salpetersäure oder mit Platinmohr. Sie entsteht ferner durch Kochen von Salepschleim mit verdünnter Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Reservecellulose (siehe S. 786), besonders der Steinnuss, *Phytelephas macrocarpa*. Wird die anfänglich syrupförmige Mannose längere Zeit unter absolutem Alkohol aufbewahrt, so geht sie in eine harte, farblose Masse über, die jedoch keine krystallinische Structur zeigt. Diese Masse ist sehr hygroskopisch; sie ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Bleiessig wird die wässerige Lösung gefällt; fuchsinschweflige Säure (siehe S. 284) wird durch Mannose nicht gefärbt. Die Mannose gährt mit Hefe ebenso leicht wie Dextrose; sie dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts und reducirt Fehling'sche Kupferlösung. Durch Reduction mit Natriumamalgam wird + Mannit regenerirt. Beim Er-

hitzen liefert die Mannose Furfurol, ferner wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, entsprechend den eigentlichen Kohlehydraten, Lävulinsäure gebildet.

Phenylhydrazin führt die + Mannose in das schwer lösliche, in farblosen, nadelförmigen, bei 195 bis 200° C. schmelzenden Krystallen erhältliche Mannosephenylhydrazon: $C^6H^{12}O^5 . N^2H . C^6H^5$, über. Wird letzteres längere Zeit mit essigsaurem Phenylhydrazin in wässeriger Lösung gekocht, so resultirt Glucosazon: $C^{18}H^{22}N^4O^4$, welches identisch ist mit dem Osazon des Traubenzuckers. Die + Mannose ist der eigentliche Aldehyd des Mannits.

Links-Mannose: $C^6H^{12}O^6$, wird durch Reduction des Anhydrids der Links-Arabinosecarbonsäure (siehe S. 489) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung gewonnen. Sie ist der Rechts-Mannose sehr ähnlich, gährt jedoch nicht mit Bierhefe. Bei weiterer Reduction entsteht Links-Mannit (siehe S. 264). Linksdrehender Syrup. Das Osazon schmilzt bei 205° C.

Inactive Mannose: $C^6H^{12}O^6$, entsteht durch Oxydation des inactiven Mannits (siehe S. 264) mit verdünnter Salpetersäure, sowie durch Reduction von inactivem Mannonsäureanhydrid (siehe S. 489). Inactiver Syrup, der durch Bierhefe in + und — Mannose gespalten wird. Das Osazon ist identisch mit α-Akrosazon (siehe S. 818).

Gulose: $C^6H^{12}O^6$, ist ebenfalls in drei Modificationen: +, — und 0-Gulose bekannt. Letztere entstehen als nicht gährungsfähige Syrupe durch Reduction der entsprechenden Gulonsäureanhydride (siehe S. 489) mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Die Osazone der Gulosen schmelzen bei 156° C. Die — Gulose liefert bei weiterer Reduction mit Natriumamalgam Links-Sorbit: $C^6H^{14}O^6$, welcher bei 75° C. schmilzt.

Talose: $C^6H^{12}O^6$, durch Reduction von Talonsäureanhydrid (siehe S. 489) entstehend, bildet einen farblosen, nicht gährungsfähigen Syrup, dessen Osazon mit dem der + Galactose identisch ist.

Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$.

Links-(—)Fruchtzucker, Lävulose, Levulose, d-Fructose *).

Der Fruchtzucker findet sich neben Traubenzucker in dem Safte der meisten süssen Früchte, sowie im Honig. Auch im diabetischen Harne ist in vereinzelten Fällen eine dem Fruchtzucker ausserordentlich ähnliche, linksdrehende Zuckerart beobachtet worden. Neben Traubenzucker wird er gebildet bei der Einwirkung von verdünnten Säuren und von Fermenten auf Rohrzucker — Invertzucker —, sowie rein beim Kochen von Inulin mit Wasser oder mit verdünnter Schwefelsäure. Künstlich entsteht die Lävulose (neben + Mannose) durch vorsichtige Oxydation des + Mannits mit Platinmohr, verdünnter Salpetersäure und Kaliumpermanganat. Ueber die Bildung von Fruchtzucker aus α-Akrose siehe S. 822, aus Traubenzucker siehe S. 826.

Zur Darstellung von Fruchtzucker mischt man 10 Thle. Invertzucker mit 100 Thln. Wasser und unter Eiskühlung mit 6 Thln. Calciumhydroxyd, presst nach einiger Zeit die flüssig bleibende Calciumverbindung des Traubenzuckers ab, zersetzt den zurückbleibenden Lävulosekalk mittelst Oxalsäure oder CO^2, und verdampft das Filtrat im Wasserbade.

*) Obschon der gewöhnliche Fruchtzucker links dreht, wird derselbe doch häufig als d-(dextro) Fructose bezeichnet, weil er zu der + Glucose in genetischer Beziehung steht.

Am leichtesten erhält man die Lävulose aus reinem Inulin, indem man davon mittelst einer $^1/_2$procentigen Schwefelsäure eine 18- bis 20procentige oder mittelst einer $^1/_2$procentigen Oxalsäurelösung eine 10procentige Lösung bereitet und diese eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Nach der Neutralisation mit $BaCO^3$, bez. $CaCO^3$, wird die filtrirte Flüssigkeit bei mässiger Wärme zum Syrup eingedampft. Bringt man in denselben einige Kryställchen von Fruchtzucker, so erstarrt der Syrup, beim Stehen über Schwefelsäure, zu einer körnig-krystallinischen Masse. Letztere kann durch Pressen zwischen grösseren Thonplatten und Umkrystallisiren aus käuflichem absolutem Alkohol (siehe unten) weiter gereinigt werden.

Der Fruchtzucker bildet gewöhnlich einen farblosen, dicken, süss schmeckenden Syrup, welcher unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol ist. Wäscht man die syrupförmige Lävulose wiederholt mit absolutem Alkohol und stellt dann den Rückstand in die Kälte, so erstarrt derselbe zu einer Krystallmasse. Löst man letztere in käuflichem absolutem Alkohol und trägt in die durch Absetzen geklärte Lösung ein Kryställchen Lävulose ein, so scheiden sich beim Stehen rhombische, bei 95° C. schmelzende Krystalle: $C^6H^{12}O^6$, aus. In Alkohol ist die Lävulose viel leichter löslich als der Traubenzucker; in absolutem Alkohol bei 17,5° C. 1 : 4,8. Bei 100° geht die Lävulose allmälig, bei 170° C. sofort in eine gummiartige, hygroskopische Masse von Lävulosan: $C^6H^{10}O^5$, über. Die wässerige Lösung des Fruchtzuckers lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab; bei 20° beträgt das Rotationsvermögen für eine Lösung von 10 Proc.: $[\alpha]_D = -90,716$, von 20 Proc. $-93,299$, mit steigender Temperatur nimmt dasselbe jedoch stark ab. Gegen alkalische Kupferlösung, sowie gegen Hefe verhält sich der Fruchtzucker ähnlich wie der Traubenzucker. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich keine Zuckersäure, sondern inactive Weinsäure, Glycolsäure und Oxalsäure. Nascirender Wasserstoff bildet daraus + Mannit und + Sorbit. Mit Phenylhydrazin liefert die Lävulose dasselbe Osazon wie die Dextrose (siehe S. 826). Durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung, sowie von Quecksilberoxyd entsteht Erythroglucinsäure (siehe S. 487).

Eine kalt bereitete wässerige Lösung von 1 Thl. Fruchtzucker und 1 Thl. Resorcin färbt sich beim Erwärmen mit starker Salzsäure roth; beim Erkalten scheidet sich ein dunkel gefärbter Niederschlag aus, welcher sich in Alkohol mit rother Farbe auflöst. Rohrzucker, Invertzucker und Melitose geben die gleiche Reaction (Seliwanow).

Ueber die Constitution der Lävulose siehe S. 870.

Specifisches Gewicht wässeriger Fruchtzuckerlösungen bei 17,5° C. nach Hoenig und Jesser:

Proc. $C^6H^{12}O^6$ . . .	6	8	10	12	14	16
Specif. Gewicht . . .	1,0215	1,03012	1,0387	1,04747	1,0562	1,06503
Proc. $C^6H^{12}O^6$ . . .	18	20	22	24	25	
Specif. Gewicht . . .	1,0738	1,08253	1,09137	1,1003	1,10488.	

Zur quantitativen Bestimmung des Fruchtzuckers bringt man in ein Becherglas je 30 ccm Allihn'scher Kupfersulfat- und Seignettesalzlösung (siehe S. 834), verdünnt mit 60 ccm Wasser, erhitzt auf dem Drahtnetze zum Sieden, lässt in die siedende Flüssigkeit 25 ccm einer etwa einprocentigen Fruchtzuckerlösung fliessen, kocht zwei Minuten lang und bringt das ausgeschiedene Kupferoxydul, wie S. 833 angegeben, als Kupfer zur Wägung. Für die Berechnung ist nachstehende, von Hoenig und Jesser angegebene Tabelle zu Grunde zu legen:

Reduc. Kupfer mg	Frucht-zucker mg	Reduc. Kupfer mg	Frucht-zucker mg	Reduc. Kupfer mg	Frucht-zucker mg	Reduc. Kupfer mg	Frucht-zucker mg
10	13,73	75	134,24	140	248,32	205	355,97
15	23,23	80	143,24	145	256,84	210	363,99
20	32,69	85	152,22	150	265,32	215	371,98
25	42,12	90	161,14	155	273,76	220	379,92
30	51,50	95	170,03	160	282,16	225	387,83
35	60,85	100	178,88	165	290,48	230	395,70
40	70,15	105	187,69	170	298,85	235	403,53
45	79,42	110	196,47	175	307,09	240	411,32
50	88,65	115	205,25	180	315,33	245	419,03
55	97,85	120	213,9	185	323,53	250	426,73
60	107,10	125	222,56	190	331,67		
65	116,12	130	231,19	195	339,81		
70	125,20	135	239,77	200	347,91		

Die zwischen obigen Zahlen liegenden Werthe sind leicht durch Rechnung (siehe S. 833) zu ermitteln.

Rechts-(+)Fruchtzucker: $C^6H^{12}O^6$ (l-Fructose), entsteht als nicht gährungsfähiger Syrup bei der Einwirkung von Bierhefe auf α-Akrose (inactiver Fruchtzucker), siehe S. 819. Das Osazon des + Fruchtzuckers schmilzt bei 204 bis 205° C.

Invertzucker.

Der aus einem Gemisch, vielleicht auch aus einer losen Verbindung gleicher Gewichtsmengen Trauben- und Fruchtzucker bestehende Invertzucker bildet sich durch Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Rohrzucker:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6.$$

Ein ähnlicher Process scheint auch beim Reifen der Früchte vor sich zu gehen und hierdurch der in den unreifen Früchten ursprünglich enthaltene Rohrzucker allmälig in Invertzucker umgewandelt zu werden.

Technisch wird Invertzucker dargestellt, indem man Kohlensäure unter Druck auf fein zerstäubte, siedende Rohrzuckerlösung einwirken lässt und dann diese Lösung zum Syrup eindampft.

Der Invertzucker bildet eine syrupartige Masse, aus der sich allmälig Traubenzucker krystallinisch ausscheidet. Da das Drehungsvermögen des Fruchtzuckers ein stärkeres ist als das des Traubenzuckers, so dreht der Invertzucker nach links. Das Reductionsvermögen des Invertzuckers ist nach Soxhlet derartig, dass 1 ccm Fehling'scher Lösung (unverdünnt) durch 0,00494 g, mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt durch 0,00515 g Invertzucker reducirt wird.

Die maassanalytische Bestimmung des Invertzuckers ist in der gleichen Weise in etwa einprocentiger Lösung, unter Berücksichtigung obigen Reductions-

äquivalents, auszuführen wie die des Traubenzuckers (vergl. S. 835 u. f.). Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, welche empfehlenswerther als die maassanalytische ist, benutze man das Verfahren von E. Wein (siehe S. 834), wende daher die S. 828 angegebene, gewöhnliche Fehling'sche Kupferlösung an, koche zwei Minuten lang und lege der Berechnung die nachstehende Tabelle (nach Meissl) zu Grunde:

Reduc. Kupfer mg	Invert-zucker mg	Reduc. Kupfer mg	Invert-zucker mg	Reduc. Kupfer mg	Invert-zucker mg	Reduc. Kupfer mg	Invert-zucker mg
90	46,9	180	95,2	270	146,1	360	199,8
95	49,5	185	97,8	275	149,0	365	203,0
100	52,1	190	100,6	280	151,9	370	206,1
105	54,8	195	103,4	285	154,9	375	209,2
110	57,5	200	106,3	290	157,8	380	212,4
115	60,1	205	109,1	295	160,8	385	215,5
120	62,8	210	111,9	300	163,8	390	218,7
125	65,5	215	114,7	305	166,8	395	221,8
130	68,1	220	117,5	310	169,7	400	224,9
135	70,8	225	120,4	315	172,7	405	228,6
140	73,5	230	123,2	320	175,6	410	232,1
145	76,1	235	126,0	325	178,6	415	235,7
150	78,9	240	128,9	330	181,6	420	239,2
155	81,6	245	131,8	335	184,7	425	242,7
160	84,3	250	134,6	340	187,8	430	246,3
165	87,0	255	137,5	345	190,8		
170	89,7	260	140,4	350	193,8		
175	92,4	265	143,2	355	196,8		

Die zwischen obigen Zahlen liegenden Werthe sind leicht durch Rechnung zu ermitteln (siehe S. 833). Ueber die Bestimmung des Invertzuckers im Rohrzucker siehe dort.

Honig.

Mel, Mel crudum.

Der normale Honig besteht im Wesentlichen aus einer concentrirten wässerigen Lösung von Invertzucker, dem kleine Mengen von Rohrzucker (etwa 1,5 Proc.), von dextrinartigen Körpern, Wachs, Farbstoffen, Proteïnsubstanzen (1,2 bis 1,8 Proc.), ferner auch Spuren von Riechstoffen, von Säuren (Ameisensäure) und Salzen (0,12 Proc.), sowie vereinzelte Pollenkörner beigemengt sind. Die Menge des Zuckers (Invertzuckers) beträgt im normalen Honig 72 bis 75 Proc., die Wassermenge 18 bis 20 Proc.

Der normale Honig wird von den Honigbienen (*Apis mellifica*) durch Invertirung von Rohrzucker, welchen sie den Nectarien vieler Blüthen entnehmen, erzeugt. Werden die Bienen nur mit Traubenzucker gefüttert, so enthält der hieraus producirte Honig auch lediglich diese Zuckerart.

Zur Gewinnung des Honigs werden die den Bienenstöcken entnommenen Waben geöffnet, und es wird der darin befindliche Honig durch freiwilliges Ausfliessenlassen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei sehr mässiger Wärme daraus entfernt. Der auf diese Weise gewonnene Honig — Jungfernhonig — bildet ein dickflüssiges, vollkommen klares, durchsichtiges, schwach gelblich gefärbtes Liquidum von angenehmem Geruche und mildem, stark süssem Geschmacke. Der Geruch und Geschmack des Honigs wird beeinflusst durch die jeweilige Flora. Eine im Vergleich zum Jungfernhonig etwas geringere Qualität Honig resultirt beim Ausschleudern der geöffneten Waben mittelst Centrifugalmaschinen; eine noch geringere, mehr oder minder dunkel gefärbte beim Auspressen der letzten Antheile unter Anwendung von Wärme.

Der im frisch gewonnenen Zustande syrupartige Honig erstarrt je nach den Bedingungen, unter denen er aufbewahrt wird, nach kürzerer (im Licht) oder längerer Zeit zu einer mehr oder minder festen Masse. Der in dem flüssigen Honig enthaltene Traubenzucker scheidet sich hierbei als eine krystallinische Masse: $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, ab, welche den flüssig bleibenden Fruchtzucker zum grossen Theil einschliesst. Das specif. Gewicht des Honigs schwankt zwischen 1,410 und 1,440, im Mittel beträgt es 1,425. In Wasser und in verdünntem Alkohol löst er sich zu einer nicht vollständig klaren, Lackmuspapier schwach röthenden Flüssigkeit, welche, unter Anwendung von normalem Honig (vergl. unten), den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Honigs giebt sich zunächt 1. durch das Aeussere, den Geruch und den Geschmack zu erkennen. Im frischen Zustande sei derselbe klar, durchsichtig und von schwach gelblicher, erstarrt von gelblichweisser Farbe. Der aus Cuba (Havanna) und Chili über Hamburg importirte Honig pflegt viel dunkler gefärbt zu sein, als der inländische und ist nicht selten auch schon in Gährung übergegangen. Der Honig zeige ferner einen angenehmen, eigenartigen Geruch und Geschmack; sauer riechender und schmeckender, sowie in Gährung übergegangener Honig ist zu verwerfen. In 3 Thln. Wasser löse sich der Honig zu einer durch Proteïnsubstanzen nur wenig getrübten, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit. Der Säuregehalt kann nöthigenfalls durch Titration einer Lösung von 5 g Honig in 200 ccm Wasser mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, ermittelt werden. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge = 0,0046 g Ameisensäure. Nicht mehr als 0,23 Proc. betragend.

2. Das specifische Gewicht schwanke nur zwischen 1,410 bis 1,440. Die Bestimmung desselben kann bei frischem, syrupförmigem Honig direct durch langsames Einsenken einer Spindel geschehen; bei festgewordenem Honig führe man sie derartig aus, dass man den zu prüfenden Honig in der doppelten Gewichtsmenge Wasser löst und das specif. Gewicht dieser Lösung bestimmt;

das specif. Gewicht dieser Lösung betrage 1,111 bis 1,121, jedenfalls nicht weniger als 1,111 bei 17° C.

3. Der Aschengehalt übersteige 0,2 bis 0,3 Proc. nicht. 4. Der Wassergehalt betrage nicht wesentlich mehr als 20 Proc. Zur Ermittelung des Wassergehaltes mische man 2 bis 3 g einer Durchschnittsprobe des Honigs mit 5 bis 10 g ausgeglühten Seesandes und wenig Wasser in einem gewogenen Schälchen, trockne unter Umrühren (das Glasstäbchen ist mit zu wägen) im Wasserbade und schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewichte vollständig aus, und wäge schliesslich.

5. Der käufliche Honig wird nicht selten mit künstlich hergestelltem Traubenzucker (Stärkezucker) verfälscht, ja besteht sogar bisweilen nur aus diesem. Ein derartiger Honig besitzt den eigenartigen Geschmack und Geruch des naturellen Productes entweder gar nicht, oder doch nur in geringem Grade. Da der käufliche Traubenzucker meist etwas Gyps und dextrinähnliche Stoffe in beträchtlicher Menge zu enthalten pflegt, so kann schon durch den Nachweis dieser Körper leicht die Gegenwart von Stärkezucker dargethan werden. Zu diesem Zwecke löse man den zu prüfenden Honig in der dreifachen Menge Wasser, filtrire die Lösung und versetze den einen Theil derselben mit Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung (es trete nur allmälig eine sehr schwache Trübung ein), den anderen, zur Abscheidung des Dextrins, mit dem zehnfachen Volum Alkohol von 90 bis 91 Proc., wodurch letzteres sich allmälig in weissen Flocken ausscheidet. Normaler Honig liefert hierbei eine nur schwach opalisirende, bei längerem Stehen nur wenige Flocken absetzende Flüssigkeit. Zum Vergleiche führe man diese Reactionen mit einem notorisch ächten Honig aus. Starke Beimischungen von Traubenzucker würden auch das Linksdrehungsvermögen des Honigs abschwächen oder ganz aufheben. Zu diesem Zwecke versetze man 100 ccm wässeriger Honiglösung (1 : 2) mit 3 ccm Bleiessig, filtrire, füge dem Filtrat 2 ccm concentrirter Natriumcarbonatlösung zu, filtrire abermals und polarisire im 220 mm-Rohr. Die Drehung betrage im Wild'schen Polarisationsapparate nicht weniger als — 6°. Traubenzucker enthaltender Honig zeigt eine schwächere Linksdrehung, häufig sogar Rechtsdrehung. Coniferenhonig, Blattlaushonig (Aphidenhonig) und andere rechtsdrehende Naturhonige sind als nicht normal vom arzneilichen Gebrauche auszuschliessen. Das Gleiche gilt von dem aus technisch dargestelltem Invertzucker oder aus Stärkesyrup bestehenden Kunsthonig.

Versetzt man ferner eine wässerige Honiglösung (1 : 10) mit Bierhefe und lässt sie vollständig vergähren (etwa 3 Tage an einem 20 bis 25° warmen Orte), so erweist sich bei reinem Honig der vergohrene Rückstand als fast inactiv oder doch nur schwach rechtsdrehend, bei traubenzuckerhaltigem (in Folge des Gehaltes an rechtsdrehendem Gallisin) dagegen stark rechtsdrehend.

Aehnliche Resultate liefert die Dialyse des Honigs. Bringt man eine wässerige Honiglösung (1 + 2) in etwa 1 mm hoher Schicht in einen aus Pergamentpapier, nach Art der Pflasterformen zusammengebogenen Kasten von etwa 43 cm Länge und 23 cm Breite, der auf Holzstäbchen in einen flachen Kasten placirt ist, füllt letzteren so weit mit Wasser, dass dasselbe ebenso hoch steht wie die Honiglösung in der Pergamentpapierform und lässt durch diese Dialysirvorrichtung langsam Wasser durchfliessen (an der einen Seite eintretend, auf der anderen abfliessend), so resultirt nach 12 bis 14 stündiger Dialyse bei normalen Honigen ein fast optisch inactiver oder doch nur schwach rechtsdrehender (bis 0,5°) Rückstand. Anomale Honige (siehe oben) oder stärkezuckerhaltige Honige liefern unter diesen Bedingungen einen stark rechtsdrehenden (mehrere Grade) Rückstand.

6. Eine Beimengung von Rohrzuckermelasse würde sich einestheils durch die dunklere Farbe, anderentheils durch die Aenderung des Drehungsvermögens, sowie durch die darin enthaltenen beträchtlichen Mengen von Chlornatrium und von Calciumsalzen, sowie die dadurch bedingte Vermehrung des Aschengehaltes zu erkennen geben. — Der Aschengehalt des reinen Honigs beträgt gewöhnlich nur 0,1 bis 0,2 Proc.

7. Die Gegenwart von Mehl etc. würde sich beim Auflösen des Honigs in Wasser oder in verdünntem Alkohol bemerkbar machen.

Soll in dem Honig der Gehalt an Zucker (Invertzucker) bestimmt werden, so kläre man eine etwa einprocentige wässerige Lösung (von genau bekanntem Honiggehalte) durch Aufkochen, bestimme darin den Zuckergehalt gewichtsanalytisch, wie unter Invertzucker angegeben ist, und berechne den Zucker als Invertzucker (siehe S. 842).

Will man hierbei auch einen eventuellen Gehalt an Rohrzucker berücksichtigen, so löse man 2 g Honig in einem 200 ccm-Kolben in 150 ccm Wasser, füge 10 Tropfen Salzsäure von 1,11 specif. Gewichte zu und erwärme $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade. Nach dem Erkalten neutralisire man die Flüssigkeit mit Natronlauge, fülle sie zur Marke auf und bestimme von Neuem den Zuckergehalt als Invertzucker. Die Differenz zwischen der Zuckerbestimmung vor und nach der Inversion ist auf Rohrzucker zu berechnen ($2 C^6H^{12}O^6 = C^{12}H^{22}O^{11}$). Bei normalem Honig ist diese Differenz eine sehr geringe.

Rohrzucker: $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Moleculargewicht: 342.

(In 100 Theilen, C: 42,10; H: 6,44; O: 51,46.)

Saccharum, Saccharose.

Geschichtliches. Obschon der Rohrzucker bereits im Alterthume bekannt war, so scheint er doch erst am Anfange der christlichen Zeitrechnung, zunächst nur als Arzneimittel, nach dem Süden und erst im Mittelalter nach dem Norden von Europa gelangt zu sein. Allgemeiner wurde erst sein Gebrauch nach der Entdeckung von Amerika und der Errichtung von Zuckerrohrplantagen in Westindien. Die ersten Versuche der Darstellung von Rohrzucker aus Runkelrüben führte Marggraf im Jahre 1747 aus. Die Untersuchungen dieses Chemikers geriethen jedoch in Vergessenheit, so dass sie erst ein halbes Jahrhundert später von Achard, welcher 1796 auf seinem Gute in Kunern in Schlesien die erste Rübenzuckerfabrik anlegte, praktisch in grösserer Ausdehnung zur Ausführung gelangten.

Vorkommen. Der Rohrzucker kommt im Pflanzenreiche in grosser Verbreitung vor. In besonders reichlicher Menge und in besonderer Reinheit findet er sich in dem Safte des Zuckerrohrs (*Saccharum officinarum*), in der Zuckerhirse (*Sorghum europaeum*), im Mais, in den Runkelrüben (*Beta vulgaris*), in der Mohrrübe (*Daucus carota*), in dem Stamme einiger Palmen-, Birken- und Ahornarten (besonders in *Acer saccharinum*). In kleinerer Menge kommt der Rohrzucker vor in der Krapp-, Scopolia-, Ipecacuanha- und Angelicawurzel, in den Sojabohnen, den Schminkbohnen,

den Kaffeebohnen, den Samen des Weizens, Roggens, Hafers, Hanfes, der Gerste, der Wallnüsse, der Mandeln etc. Auch die meisten Früchte, der Honig, manche Mannaarten, sowie der Nectar vieler Blüthen enthalten neben Invertzucker kleinere oder grössere Mengen von Rohrzucker.

Künstliche Bildungsweisen des Rohrzuckers sind bisher nicht bekannt. Zur Darstellung desselben dient fast ausschliesslich der Saft des Zuckerrohrs und der Runkelrüben.

a) Gewinnung aus Zuckerrohr. Der Saft des Zuckerrohrs, welcher etwa $^9/_{10}$ der ganzen Pflanze ausmacht, enthält 18 bis 19 Proc. Rohrzucker. Zur Darstellung desselben wird der aus dem zerkleinerten Zuckerrohr durch wiederholtes Auspressen gewonnene Saft zunächst durch Aufkochen mit etwas Kalkmilch von der geringen Menge der in demselben enthaltenen Pflanzensäuren, Eiweisskörper und anderen Begleiter des Zuckers befreit, hierauf die von dem abgeschiedenen grünen Schaume getrennte Zuckerlösung bis zum Krystallisationspunkte eingekocht und die so erzielte Masse schliesslich unter zeitweiligem Umrühren der Krystallisation überlassen. Sobald die Masse eine körnige Beschaffenheit angenommen hat, schleudert man die Krystalle in Centrifugen aus, oder lässt die braune Mutterlauge — Melasse — von den Krystallen abtropfen, indem man die am Boden der Krystallisirgefässe befindlichen Löcher öffnet. Nach Verlauf von einigen Wochen ist die Melasse so weit abgetropft, dass der zurückbleibende Rohrzucker als ein gelbes, körniges Pulver unter dem Namen Rohzucker, Farinzucker, Muscovade, Cassonade in den Handel gebracht werden kann.

Die bei der Rohrzuckerfabrikation aus Zuckerrohr, je nach den klimatischen Verhältnissen, in sehr verschiedener Menge als Nebenproduct erhaltene Melasse bildet eine dunkelrothbraune, zähe, fadenziehende Flüssigkeit von stark süssem Geschmacke. Sie besteht aus einer concentrirten Lösung von Rohrzucker und Invertzucker, der kleine Mengen von Caramel und von anorganischen Salzen beigemengt sind.

Ein grosser Theil dieser Melasse wird an Ort und Stelle zur Rumbereitung (siehe S. 208) verwendet, ein anderer Theil findet als flüssiger Zucker direct als Nahrungsmittel Verwendung und gelangt als Colonialsyrup oder als indischer Syrup in den Handel.

Zur weiteren Reinigung wird der Colonial-Rohrzucker (meist in Europa) in wenig Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Eiweiss oder Blut geklärt, alsdann durch Filtriren über Knochenkohle entfärbt und hierauf im Vacuum so weit eingedampft, dass der Zucker in den auf 80° erhitzten Pfannen, in welche man die eingedickte Masse ausfliessen lässt, zu krystallisiren anfängt. Sobald die Krystallbildung an der Oberfläche und an den Wänden beginnt, rührt man die Masse öfter um, um hierdurch die Bildung von nur kleinen Krystallen zu veranlassen, und füllt schliesslich den auf 50° C. abgekühlten Krystallbrei zur vollständigen Erkaltung und Auskrystallisation in die Zuckerbrotformen. Nach dem Erkalten des Zuckers öffnet man die Spitze der Formen, damit der zwischen den kleinen Zuckerkrystallen befindliche Syrup abfliesse. Den nicht freiwillig abfliessenden Theil des Syrups entfernt man alsdann durch Absaugen oder durch Ausschleudern mittelst Centrifugalmaschinen, bezüglich durch das Decken, d. h. durch langsame Verdrängung des noch zwischen den Zuckerkrystallen befindlichen Syrups mittelst reiner Zuckerlösung. Die gedeckten Zuckerbrote werden schliesslich getrocknet.

b) Gewinnung aus Rüben. Die Darstellung von Zucker aus dem Safte der Rüben ist eine wesentlich umständlichere, als die aus dem Safte des

Zuckerrohrs, da ersterer geringere Mengen von Zucker und grössere Quantitäten von Eiweissstoffen, von Pectin, von Salzen etc. enthält. Die in dem Rübensafte enthaltene Zuckermenge schwankt zwischen 9,5 und 16,5 Proc., sie beträgt im Mittel 12 Proc.

Zur Darstellung des Rübenzuckers wird der durch Auslaugen der zerkleinerten Zuckerrüben (durch Diffusion*) gewonnene Saft unter Zusatz von etwas Kalkmilch (auf 100 Thle. Saft $^1/_2$ bis 1 Thl. Aetzkalk) erhitzt, um hierdurch die vorhandenen Pflanzensäuren zu neutralisiren und Schleim- und Eiweissstoffe zur Abscheidung zu bringen — Scheidung —. Die in Form des sogenannten Scheideschlammes ausgeschiedenen Stoffe werden von dem Zuckersafte mittelst Filterpressen getrennt und letzterer alsdann durch Einleiten von Kohlensäure, von Kalk, welcher sich in Gestalt von Zuckerkalk in Lösung befindet, und von gebildetem Aetzkali und Aetznatron befreit — Saturation —. Der von dem ausgeschiedenen sogen. Saturationsschlamme abermals durch Filterpressen getrennte Saft — Dünnsaft — wird hierauf durch Knochenkohle entfärbt und alsdann durch Eindampfen in Vacuumapparaten concentrirt.

In vielen Zuckerfabriken geschieht die Saturation mit Kohlensäure nur bis zu einer Alkalität von 0,04 Proc. Die letzten Reste von gelöstem Kalk werden dann bei Siedehitze durch Schwefligsäureanhydrid als sehr schwer lösliches Calciumsulfit ausgeschieden und die Flüssigkeit dann durch Kiesfilter oder Filterpressen geklärt. Durch vorsichtige Wiederholung letzterer Operationen kann die Anwendung von Knochenkohle zur Entfärbung umgangen werden.

Die Scheidung und Saturation wurde früher allgemein, und zum Theil auch gegenwärtig noch, getrennt, und zwar nach einander, ausgeführt. In der neueren Zeit sind indessen Verfahren eingeführt worden, bei welchen Scheidung und Saturation ganz oder grösstentheils in einer Operation vereinigt sind. Das Eindampfen des so gereinigten Zuckersaftes — des Dünnsaftes — geschieht bei Luftverdünnung in besonderen Verdampfungsapparaten.

Dem schliesslichen Einkochen des concentrirten Zuckersaftes — des Dicksaftes oder Klärsels — bis zum Krystallisationspunkte geht eine nochmalige Saturation mit CO^2 und Filtration durch Knochenkohle oder Behandlung mit SO^2 und einfaches Filtriren voraus. Das Einkochen bis zum Krystallisationspunkte wird in den Vacuumapparaten entweder nur so weit fortgesetzt, dass die Krystallisation erst bei dem Erkalten in den sogenannten Kühlern erfolgt — Blankkochen —, oder dass sie bereits in der Vacuumpfanne eintritt — Kochen auf Korn —. Der entweder blank oder auf Korn verkochte Dicksaft gelangt aus den Vacuumpfannen zur theilweisen Abkühlung in ein kupfernes Gefäss, den Kühler, aus welchem er schliesslich, nachdem die

---

*) Das Auslaugen der Rübenschnitzel geschieht in cylindrischen Eisengefässen (Diffuseuren), von denen 10 bis 12 derartig durch Röhren mit einander in Verbindung stehen, dass der aus dem einen Cylinder unten austretende Saft in den nächsten von oben eintritt (Diffusionsbatterie). In jedem Diffuseur befindet sich zur Erwärmung eine Dampfschlange, durch welche der erste auf 20° C., der zweite auf 30° C., die folgenden bis auf 90° C. erwärmt werden. Die letzten Diffuseure werden auf etwas niedrigere Temperatur gebracht. Das zum Auslaugen benutzte Wasser tritt zunächst in einen Diffuseur, dessen Inhalt bereits nahezu von Zucker erschöpft ist. Im zweiten Diffuseur trifft die so erhaltene Lösung zuckerreichere Rübenschnitzel und so fort, bis sie schliesslich mit frischen Schnitzeln in Berührung kommt. Es resultirt auf diese Weise schliesslich eine Zuckerlösung von 10 bis 15 Proc. Rohrzuckergehalt.

Masse (Füllmasse) eine geeignete Temperatur angenommen hat und durch Rühren Krystalle in gewünschter Feinheit und in hinlänglicher Menge gebildet sind, in eiserne Kästen zur vollständigen Auskrystallisation eingefüllt wird.

Nach beendigter Krystallisation wird die Krystallmasse mit oder ohne Zusatz von etwas Zuckersyrup gleichmässig zerkleinert und alsdann in Centrifugen ausgeschleudert.

Um den Zucker noch zu gewinnen, welcher in dem von dem ersten Krystallisationsproducte beim Ausschleudern abfliessenden Syrupe noch enthalten ist, wird letzterer von Neuem im Vacuum eingedampft und alsdann der langsamen Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen, meist etwas grösser ausgebildeten Krystalle werden centrifugirt und der hierbei abfliessende Syrup zur Erzielung eines dritten Krystallisationsproductes abermals verkocht. Den schliesslich resultirenden braunen Syrup, welcher in Folge seines beträchtlichen Gehaltes an Invertzucker und Salzen nur schwierig noch Krystalle von Rohrzucker ausscheidet, pflegt man in grossen Cisternen anzusammeln, um durch monatelanges Stehenlassen hieraus noch Krystalle zu erzielen. Der von letzteren Krystallen getrennte schmutzigbraune, unangenehm riechende und schmeckende Syrup, die Rübenmelasse, dient entweder zur Fabrikation von Spiritus (siehe S. 185) oder man sucht den darin noch enthaltenen Rohrzucker durch das Osmose-, das Strontian- oder durch das Elutionsverfahren zu gewinnen.

Durch das osmotische Verfahren ist man bemüht, den grössten Theil der Salze, welche die Krystallisirbarkeit des in der Melasse enthaltenen Zuckers beeinträchtigen, durch Dialyse zu entfernen. Obschon der Zucker zu den Krystalloiden gehört, so diffundirt er doch durch das als Dialysatormembran benutzte Pergamentpapier ungleich langsamer, als die ihm beigemengten Salze, und kann er daher ohne beträchtlichen Verlust von der Hauptmenge derselben durch Dialyse befreit werden. Die auf diese Weise möglichst von Salzen befreite Zuckerlösung liefert nach dem Eindampfen im Vacuum dann von Neuem Krystalle.

Die Entzuckerung der Melasse mittelst des Strontianverfahrens beruht auf der Abscheidung des Rohrzuckers als Monostrontiumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11} . SrO + 5H^2O$. 100 kg Melasse werden in 115 Liter heisser Strontiumhydroxydlösung von 30 Proc. $Sr(OH)^2 + 8H^2O$ gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen in Kästen aus Eisenblech gebracht, welche an einem kühlen Orte stehen. Die Krystallisation des Monostrontiumsaccharats wird durch Eintragen einiger Krystalle dieser Verbindung eingeleitet. Ist die ganze Lösung hierdurch krystallinisch erstarrt, so wird dieselbe durch Umrühren zerkleinert und in Filterpressen abgepresst. Das abgepresste Monostrontiumsaccharat enthält 75 bis 80 Proc. des in der Melasse enthaltenen Zuckers, der Rest befindet sich in der abgepressten Flüssigkeit (F). Aus dem Monostrontiumsaccharat wird der Zucker durch Anrühren desselben mit Wasser und Zerlegen durch CO^2 bei 60^0 C. gewonnen.

Um aus der ablaufenden Flüssigkeit (F) den Rest des Zuckers abzuscheiden, wird dieselbe zum Kochen erhitzt und mit soviel Strontiumhydroxyd versetzt, dass Distrontiumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11} . 2SrO$, gebildet wird. Bei Kochhitze wird alsdann der noch vorhandene Zucker als sandiges, in Wasser unlösliches Pulver von Distrontiumsaccharat vollständig abgeschieden. Letzteres wird alsdann durch Behandlung mit neuen Melassemengen in Monostrontiumsaccharat übergeführt und dieses hierauf weiter auf Zucker verarbeitet.

Mit Hülfe des Strontianverfahrens lässt sich der Rohrzucker auch in Pflanzensäften nachweisen, bezüglich daraus abscheiden. Zu

diesem Zwecke extrahirt man die zerkleinerten Pflanzentheile heiss mit Alkohol von 90 Proc., destillirt den Alkohol ab, fällt aus der wässerigen Lösung des Destillationsrückstandes Farb- und Extractivstoffe vorsichtig mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch H^2S, verjagt aus der abermals filtrirten Flüssigkeit H^2S durch Einleiten von CO^2 und kocht dann mit Strontianlösung im Ueberschuss.

Das Elutionsverfahren besteht darin, dass die Melasse durch Zusatz von gepulvertem Aetzkalk zunächst in Melassekalk übergeführt, dieser im gekörnten Zustande mit verdünntem Alkohol ausgezogen und der hierbei in nahezu reinem Zustande zurückbleibende Zuckerkalk, welcher den grössten Theil des in der Melasse befindlichen Rohrzuckers enthält, schliesslich weiter auf Rohrzucker durch Zerlegen mit Kohlensäure verarbeitet wird.

Die Verarbeitung des in den Rübenzuckerfabriken gewonnenen Rohzuckers auf Raffinadezucker geschieht meist in besonderen Fabriken, den Zuckerraffinerien, in einer ähnlichen Weise, wie die des Roh-Colonialzuckers (siehe S. 846). Die Klärung der genügend vorgereinigten Zuckerlösungen kann hierbei auch durch Zusatz von 0,1 Proc. Soxhlet'scher Masse (aus gleichen Theilen Holzschleifmehl und geschlämmtem Kieselguhr bestehend) und daraufolgendes Filtriren durch Filterpressen geschehen.

Je nach dem Grade der Reinheit unterscheidet man verschiedene Handelssorten des Zuckers, wie z. B. Raffinade, Krystallzucker, Kandiszucker, Meliszucker, Kochzucker, Farinzucker etc. Der Raffinadezucker, das erste Krystallisationsproduct der gereinigten Zuckerlösung, welcher meist in der bekannten Zuckerhutform in den Handel kommt, besteht aus einem festen Conglomerate sehr kleiner, farbloser Krystalle. Um die Weisse desselben zu erhöhen, versetzen ihn die Fabrikanten mit sehr kleinen Mengen von Ultramarin, Indigcarmin oder anderen blauen Farbstoffen. Der sogenannte Krystallzucker, welcher meist aus dem durch langsames Erkalten erzielten zweiten, durch Ausschleudern und sorgfältiges Auswaschen gereinigten Krystallisationsproducte besteht, bildet kleine, ziemlich gut ausgebildete, lockere Prismen; der gewöhnlich nur aus Colonial-Rohrzucker durch langsame Krystallisation dargestellte Kandiszucker grosse, harte, durchsichtige, zu Stalaktiten vereinigte Krystalle. Die übrigen, oben erwähnten Handelssorten des Zuckers sind in Folge eines kleineren oder grösseren Melassegehaltes mehr oder minder gelb gefärbt. Zu ihrer Herstellung dienen die zweiten und dritten Krystallisationen des Rohrzuckers, die sogenannten Nachproducte. Als Saftmelis wird ein in Würfel- oder Zuckerhutform im Handel vorkommender Consumzucker bezeichnet, der bisweilen in den Rübenzuckerfabriken direct aus Rübensaft gewonnen wird. Derselbe ist weniger rein als die Raffinade.

Andere Handelssorten sind noch der Pile- oder Stückenzucker, Zucker in kleinen, unregelmässigen Stücken, durch Zerkleinern von Melisbroden oder von centrifugirter Zuckermasse hergestellt; Würfelzucker, und zwar a) Raffinade-Würfelzucker, durch Zerschneiden von Raffinadebroden gewonnen; b) Press-Würfelzucker, durch Zerschneiden des in Stangen oder Platten gepressten centrifugirten Zuckers erhalten.

Eigenschaften. Der Rohrzucker bildet bei langsamer Verdunstung grosse, wasserhelle, monokline Prismen vom specif. Gewicht 1,595. In Wasser löst er sich unter Temperaturerniedrigung leicht auf zu einer farblosen, rein süss schmeckenden Flüssigkeit: 100 Thle. Wasser lösen bei 15° C. 195 Thle., bei 49° C. 249 Thle., bei 100° C. 471 Thle. Rohrzucker. In Alkohol, namentlich in absolutem, ist der Rohrzucker nur wenig, in Aether gar nicht löslich: 106 Thle. Alkohol von 90 Proc. lösen bei 15° 1 Thl.; 100 Thle. siedender absoluter Alkohol etwas mehr als 1 Thl. Rohrzucker.

Die wässerige Rohrzuckerlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, und zwar beträgt bei + 20° das specifische Drehungsvermögen für den gelben Strahl *D* des Natriumlichtes für 10procentige Lösung: $[\alpha]_D = +66{,}496^0$, oder allgemein für jede Concentration $[\alpha]_D = 66{,}386 + 0{,}015035 \,.\, P - 0{,}0003986 \,.\, P^2$ (P = Procentgehalt an Rohrzucker) Tollens. Bei 100° C. erleidet der Rohrzucker keine Veränderung; bei 160° C. schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer blassgelben, glasartigen, hygroskopischen, amorphen Masse — Gerstenzucker —, welche bei längerer Aufbewahrung jedoch wieder krystallinisch wird. Erhält man dagegen den geschmolzenen Zucker längere Zeit auf 160° C., so zersetzt er sich, ohne dabei an Gewicht zu verlieren, in Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, und in Lävulosan: $C^6H^{10}O^5$ (siehe S. 840):

$$C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{10}O^5.$$

Bei 200 bis 220° C. verwandelt sich der Rohrzucker unter Abgabe von Wasser und Entwickelung eigenthümlich riechender Dämpfe in eine braune, hygroskopische, nicht mehr süss schmeckende Masse — Caramel —, welche nicht im Stande ist, durch Wasseraufnahme wieder in Zucker überzugehen. Der Caramel ist ein Gemenge verschiedener Körper, deren Hauptmenge in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{18}O^9$ entspricht.

Der Caramel selbst, sowie seine Lösung in verdünntem Alkohol — *Tinctura sacchari tosti* — finden unter dem Namen Zuckercouleur eine Verwendung zum Färben von Bier, Wein und von anderen Getränken.

Bei sehr starkem Erhitzen bläht sich der Rohrzucker unter vollständiger Zersetzung stark auf und verwandelt sich unter Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Wasser, Sumpfgas, Aceton, Aldehyd, Essigsäure etc. schliesslich in eine lockere, glänzende, schwer verbrennliche Kohle — Zuckerkohle —.

Concentrirte Schwefelsäure färbt den Rohrzucker schon in der Kälte braun und verwandelt ihn allmälig unter Bildung von Ameisensäure und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in eine schwarze, kohlige Masse — Unterschied von Milch- und Traubenzucker —. Verdünnte Schwefelsäure führt ihn langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen in

Invertzucker, d. h. ein Gemenge gleicher Moleciile Trauben- und Fruchtzucker (siehe S. 841), über:

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6.$$

Die nämliche Umwandlung — Inversion — bewirken unter den gleichen Bedingungen auch die übrigen Mineralsäuren, ebenso die stärkeren organischen Säuren. Auch durch anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung, sowie durch die Einwirkung der Hefe wird der Rohrzucker invertirt und hierdurch in den gährungsfähigen Zustand übergeführt (vergl. S. 817). Chemisch reiner Rohrzucker zeigt beim Kochen seiner wässerigen Lösung grössere Beständigkeit, als käuflicher Rohrzucker.

Wird der Rohrzucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so wird neben braunen flockigen Massen, den sogenannten Humin- oder Ulminsubstanzen, Ameisensäure und Lävulinsäure: $C^5H^8O^3$ oder $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CO.OH$, gebildet.

Die Lävulinsäure oder β-Acetylpropionsäure: $C^5H^8O^3$, welche unter den gleichen Bedingungen auch aus Traubenzucker, Fruchtzucker und aus Milchzucker, Stärke, sowie aus allen wirklichen Kohlehydraten erzeugt wird, krystallisirt in grossen, zerfliesslichen, bei 32 bis 33° C. schmelzenden, bei 238 bis 240° C. siedenden, tafelförmigen Krystallen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 150 bis 200° C. wird sie in Normal-Valeriansäure, $C^5H^{10}O^2$ (siehe S. 393), übergeführt.

Zur Darstellung der Lävulinsäure erhitzt man 500 g Rohrzucker mit 1000 g Wasser und 250 g roher concentrirter Salzsäure so lange auf dem Wasserbade, als noch eine Abscheidung von braunen Huminsubstanzen stattfindet (2 bis 3 Tage). Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt, der Destillationsrückstand dann für sich destillirt und die zwischen 220 bis 250° C. übergehenden Antheile gesondert. Durch starkes Abkühlen und Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle wird die Lävulinsäure rein erhalten. Ausbeute 8 Proc. Bei Anwendung von Stärke und schliesslichem Destilliren der rohen Säure im Vacuum werden 13 Proc. Ausbeute erhalten.

Die Lävulinsäure gehört zu einer Säuregruppe, welche man als Ketonsäuren bezeichnet (siehe S. 467), sie geht daher mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin leicht Verbindungen ein.

Das lävulinsaure Calcium: $(C^5H^7O^3)^2Ca + 2H^2O$, bildet leicht lösliche Nadeln, das lävulinsaure Silber: $C^5H^7AgO^3$, schwer lösliche Blättchen.

Phenylhydrazin-Lävulinsäure: $C^6H^5.N^2H:C<^{CH^3}_{CH^2—CH^2—CO.OH}$, findet unter dem Namen Antithermin als Antipyreticum beschränkte arzneiliche Anwendung. Zur Darstellung derselben vermischt man eine essigsaure Lösung von 108 Thln. Phenylhydrazin mit einer wässerigen Lösung von 116 Thln. Lävulinsäure. Der sofort entstehende Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt:

$$C^6H^5.HN{-}NH^2 + OC{<}\begin{smallmatrix}CH^3\\ CH^2{-}CH^2{-}CO.OH\end{smallmatrix}$$

Phenylhydrazin Lävulinsäure

$$= H^2O + C^6H^5.HN{-}N:C{<}\begin{smallmatrix}CH^3\\ CH^2{-}CH^2{-}CO.OH\end{smallmatrix}$$

Antithermin.

Das Antithermin bildet farblose, harte Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geschmack, die bei 108° C. schmelzen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. Leichter wird es von siedendem Wasser und von kochendem Alkohol gelöst. Die Lösung reagirt neutral. Durch Mineralsäuren zerfällt das Antithermin in seine Componenten. Bei 170° C. geht es unter Wasserabgabe in das bei 107° C. schmelzende Phenylhydrazin-Lävulinsäureanhydrid: $C^{11}H^{12}N^2O$, über.

Die Reinheit des Antithermins ergiebt sich durch obige Eigenschaften.

Gegen Salzsäure und Resorcin verhält sich der Rohrzucker wie der Fruchtzucker, siehe S. 840.

Mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure destillirt, liefert der Rohrzucker neben Furfurol: $C^5H^4O^2$, viel Ameisensäure, unter Zurücklassung einer braunen, kohligen Substanz. In kleiner Menge entsteht das Furfurol auch beim Kochen von Rohr- und anderen Zuckerarten mit verdünnten Säuren, ja sogar mit Wasser allein. Es findet sich daher in geringer Menge im Bier und besonders in den Fuselölen des Branntweins. Auch beim Erhitzen der Kohlehydrate überhaupt (siehe S. 773), sowie auch der Glycoside wird Furfurol gebildet: Vorkommen im Holzessig, der Essigsäure etc. Reichliche Mengen von Furfurol entstehen auch beim Kochen der Pentosen und der Pentosane (siehe S. 262) mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Furfurol: $C^5H^4O^2$ (Furol, Furanaldehyd), der Aldehyd der Brenzschleimsäure (siehe S. 533), bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 162° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,163 bei 13° C. Dasselbe wird in reichlicher Menge gebildet bei der Destillation von 1 Thl. Weizenkleie mit 1 Thl. Schwefelsäure, die mit 3 Thln. Wasser verdünnt ist. Aus dem Destillate scheidet man das Furfurol durch Zusatz von Kochsalz ab und rectificirt dasselbe wiederholt.

Das Furfurol, ein directer Abkömmling des Furfurans: C^4H^4O (siehe dort), zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds. An der Luft bräunt es sich. Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert es syrupartigen, nicht unzersetzt destillirbaren Furfuralkohol: $C^5H^6O^2$, bei der Oxydation mit Ag^2O Brenzschleimsäure: $C^5H^4O^3$. Das Furfurol löst sich in 12 Thln. Wasser von 13° C. Ueber den Nachweis des Furfurols siehe S. 773.

Ein Gemisch aus Furfurol und Methylfurfurol: $C^5H^3(CH^3)O^2$, — Fucusol — entsteht aus Fucusarten unter den gleichen Bedingungen, wie das Furfurol aus Weizenkleie. Das Methylfurfurol siedet bei 182 bis 184° C. Löst man davon einen Tropfen in 5 ccm Alkohol und unterschichtet diese Lösung mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure, so tritt über der zunächst gebildeten rothbraunen Zone allmälig eine grüne Färbung auf.

Wird der Rohrzucker mit 3 Thln. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,25 bis 1,30 bei einer Temperatur von 50° C. behandelt, so verwandelt sich derselbe vollständig in Zuckersäure: $C^6H^{10}O^8$ (siehe S. 532):

$$C^{12}H^{22}O^{11} + 6O = 2C^6H^{10}O^8 + H^2O.$$

Bei Anwendung von höherer Temperatur wird die zunächst gebildete Zuckersäure in Weinsäure: $C^4H^6O^6$, und schliesslich in Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, übergeführt. Trägt man gepulverten Rohrzucker in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so entsteht Nitrosaccharose: $C^{12}H^{18}(NO^2)^4O^{11}$, als eine amorphe, explosive Substanz.

Chlor und Brom führen den Rohrzucker in wässeriger Lösung in Gluconsäure: $C^6H^{12}O^7$ (siehe S. 489), über. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird Saccharoseoctacetat: $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$, als amorphe, unlösliche Masse gebildet.

Kalilauge bräunt in der Kälte den Rohrzucker nicht — Unterschied von Traubenzucker —, beim Kochen damit findet unter Braunfärbung Zersetzung statt. Schmilzt man den Rohrzucker mit wasserhaltigem Kalihydrat, so entstehen besonders Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, während schmelzendes trockenes Kalihydrat Oxalsäure und Kohlensäure erzeugt. Mit viel gebranntem Kalk destillirt, zerfällt er in Wasser, Kohlensäure, Aceton und einen als Metaceton: $C^6H^{10}O$, bezeichneten Körper. Letzterer bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 84° C. siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure liefert. Das Metaceton ist ein Gemisch aus Propylaldehyd, Furfuran: C^4H^4O, Siedepunkt 32° C., Methylfurfuran: $C^4H^3(CH^3)O$, Siedepunkt 63° C., Dimethylfurfuran: $C^4H^2(CH^3)^2O$, Siedepunkt 94° C. und Kohlenwasserstoffen.

In seiner Eigenschaft als mehratomiger Alkohol besitzt der Rohrzucker die Fähigkeit, beim Zusammentreffen mit Metalloxyden Additionsproducte damit zu bilden. Die hierdurch entstehenden Verbindungen — Saccharate — zeigen alkalische Reaction; durch Kohlensäure werden dieselben zerlegt. Baryumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11}.BaO$, entsteht als körniger Niederschlag beim Aufkochen einer Lösung von $Ba(OH)^2$ in Zuckerlösung. Strontiumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11}.SrO + 5H^2O$, und $C^{12}H^{22}O^{11}.2SrO$ (s. S. 848). Aus einer Mischung von Kalkmilch mit viel Zuckerlösung scheidet Alkohol Monocalcium-Saccharat, Einfach-Zuckerkalk: $C^{12}H^{22}O^{11}.CaO$, als weissen Niederschlag ab, während beim Kochen der mit Aetzkalk gesättigten Zuckerlösung Tricalcium-Saccharat, Dreifach-Zuckerkalk: $C^{12}H^{22}O^{11}.3CaO$, als amorphes Pulver niederfällt. Ein Bleisaccharat: $C^{12}H^{20}PbO^{11}.PbO$, wird als ein anfänglich amorpher, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag erhalten beim Abkühlen einer mit Bleioxyd gekochten oder einer mit Bleiessig und Ammoniak versetzten Rohrzuckerlösung. Eine ähnliche Zusammensetzung wie obige Saccharate besitzt auch das in Wasser lösliche Eisensaccharat (siehe I. anorgan. Theil, S. 780).

Bei Gegenwart von Aetzalkalien löst der Rohrzucker reichliche Mengen von Kupferhydroxyd zu einer tief blauen Flüssigkeit auf, welche nicht in der Kälte, wohl aber bei längerem Kochen alles Kupfer als rothes Kupferoxydul abscheidet. Fehling'sche Kupferlösung (vergl. Traubenzucker) bewirkt in wässeriger Rohrzuckerlösung daher in der Kälte und sogar bei einmaligem Aufkochen keine Reduction. Letztere tritt in Folge einer Bildung von Invertzucker erst bei längerem Kochen ein. Aehnlich wie gegen Fehling'sche Lösung verhält sich der Rohrzucker auch gegen Wismuthtartrat, Kaliumquecksilberjodid und gegen Silbernitrat (vergl. Traubenzucker).

Gegen das Soldaini'sche Reagens erweist sich der Rohrzucker indifferent, selbst beim Kochen. Dieses Reagens wird bereitet durch allmäliges Lösen von 15 g gefällten Kupfercarbonats in einer Lösung von 416 g Kaliumbicarbonat in 1400 g Wasser unter Anwendung von Wärme. Die erzielte Lösung werde alsdann noch 2 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt und dann filtrirt.

Mit Chlornatrium verbindet sich der Rohrzucker zu einer zerfliesslichen, in kleinen Krystallen sich abscheidenden Verbindung: $C^{12}H^{22}O^{11} + NaCl$.

Specif. Gewicht wässeriger Rohrzuckerlösung bei 17,5° C. nach Strohmer:

Procente Rohrzucker	Specif. Gewicht	Procente Rohrzucker	Specif. Gewicht	Procente Rohrzucker	Specif. Gewicht	Procente Rohrzucker	Specif. Gewicht
1	1,0040	17	1,0700	31	1,1343	47	1,2165
3	1,0120	19	1,0788	33	1,1440	49	1,2274
5	1,0200	20	1,0832	35	1,1540	50	1,2329
7	1,0281	21	1,0877	37	1,1641	55	1,2609
9	1,0363	23	1,0967	39	1,1743	60	1,2899
10	1,0401	25	1,1059	40	1,1794	65	1,3200
11	1,0446	27	1,1153	41	1,1846	70	1,3511
13	1,0530	29	1,1247	43	1,1951	75	1,3833
15	1,0614	30	1,1296	45	1,2057		

Anwendung. Der Rohrzucker findet eine überaus ausgedehnte Anwendung als Nahrungs- und Genussmittel, sowie zur Herstellung von Syrupen, zum Conserviren von Früchten etc.

Bestimmung des Rohrzuckers.

Um den Gehalt eines Zuckers oder einer Zuckerlösung an Rohrzucker quantitativ zu ermitteln, bedient man sich gewöhnlich der optischen Bestimmungsmethoden, d. h. der Ermittelung des Rotationsvermögens mittelst des als Saccharimeter eingerichteten Polarisationsapparates.

Wie bereits S. 850 erwähnt, dreht der Rohrzucker die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, und zwar ist bei einer stets gleich bleibenden Länge der betreffenden Flüssigkeitsschicht der Drehungswinkel genau proportional dem Zuckergehalte. Die gegenwärtig am meisten benutzten Saccharimeter, das Soleil'sche und das Ventzke-Soleil'sche oder Ventzke-Scheibler'sche*), sind derartig eingerichtet, dass nicht die Drehung der Polarisationsebene gemessen wird, welche die Zuckerlösung hervorbringt, sondern dass die Dicke einer senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzplatte ermittelt wird, deren Circumpolarisation derjenigen gleich ist, welche die zu prüfende Zuckerlösung verursacht. Genaue Versuche haben ergeben, dass eine Zuckerlösung, welche in 100 ccm 16,350 g reinen krystallisirten Rohrzucker enthält, in 200 mm langer Flüssigkeitsschicht eine ebenso starke Drehung der Polarisationsebene hervorruft, wie eine 1 mm dicke Quarzplatte. Diesen Verhältnissen entsprechend ist die Scala des Soleil'schen Apparates so eingerichtet, dass 100 Theilstriche derselben die durch eine Quarzplatte von 1 mm Dicke, bezüglich durch eine 200 mm lange Schicht einer Zuckerlösung, welche bei 17,5° C. in 100 ccm

*) Ueber das Princip und die Einrichtung dieser Apparate sind die ausführlichen Lehrbücher der Physik zu befragen.

16,350 g reinen Rohrzuckers enthält, bewirkte Drehung ausdrücken. Will man daher den Rohrzuckergehalt eines Zuckers bestimmen, so löst man 16,350 g davon in Wasser auf, verdünnt die Lösung genau auf 100 ccm und bestimmt alsdann von dieser, zuvor klar filtrirten Flüssigkeit, mittelst eines 200 mm langen Rohres im Soleil'schen Saccharimeter, das Drehungsvermögen. Die auf der Scala mit Zuhülfenahme des Nonius abgelesene Drehung entspricht alsdann ohne Weiteres dem Procentgehalte der geprüften Zuckerprobe an reinem Rohrzucker.

Bei dem Saccharimeter von Ventzke-Soleil oder von Ventzke-Scheibler ist die Theilung der Scala derartig eingerichtet, dass 26,048 g reinen Rohrzuckers auf 100 ccm Lösung bei 17,5° C. erforderlich sind, um bei 200 mm langer Flüssigkeitsschicht eine Drehung hervorzurufen, welche 100 Theilstrichen der Scala entspricht. Um daher bei letzterem Apparate die Gewichtsprocente Rohrzucker direct auf der Scala ablesen zu können, ist es nöthig, von dem zu prüfenden Zucker genau 26,048 g abzuwägen und dessen wässerige Lösung alsdann auf genau 100 ccm zu verdünnen: officielle Methode.

Bei dem Polaristrobometer von Wild ist die Scala derartig getheilt, dass bei einem Gehalte von 20 g reinen Rohrzuckers in 100 ccm Lösung, unter Anwendung eines Beobachtungsrohres von 200 mm Länge, jeder Theilstrich $^1/_2$ Proc. Rohrzucker entspricht.

Ist die Auflösung des zu polarisirenden Rohrzuckers mehr oder weniger gefärbt oder durch fremde Beimengungen getrübt, so versetzt man dieselbe vor der Verdünnung auf 100 ccm mit einigen Tropfen Bleiessig, verdünnt alsdann die Mischung bis auf 100 ccm und filtrirt dieselbe nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter.

Bestimmung des Rohrzuckers in der Chocolade. 13,024 g fein geraspelter Chocolade werden in einem Becherglase, nach dem Befeuchten mit Alkohol (um die Benetzung mit Wasser zu erleichtern), mit etwa 30 ccm Wasser 10 bis 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wird die Mischung heiss durch ein Faltenfilter in einen $^{100}/_{110}$ ccm-Kolben filtrirt und der Rückstand unter mehrmaliger Anfüllung des Filters heiss mit Wasser ausgewaschen, bis etwa 100 ccm Filtrat erzielt sind. Alsdann wird das Filtrat mit etwa 5 ccm Bleiessig und, nach $^1/_4$ stündigem Stehen, mit einigen Tropfen Alaunlösung und etwas feuchtem Thonerdehydrat versetzt, die Mischung mit Wasser bis zur 110 ccm-Marke aufgefüllt und nach dem Umschütteln durch ein Faltenfilter klar filtrirt.

Das auf diese Weise erzielte, klare Filtrat ist schliesslich im 200 mm-Rohr im Ventzke-Soleil'schen oder im Ventzke-Scheibler'schen Apparate zu polarisiren. Die Menge des vorhandenen Rohrzuckers ergiebt sich durch Vermehrung der abgelesenen Procente um $^1/_{10}$ und Multiplication dieses Werthes mit 2.

Bei Benutzung eines anderen Polarisationsapparates ist von der zu untersuchenden Chocolade die Hälfte des jenem Apparate entsprechenden Normalgewichtes (vergl. oben) abzuwägen.

Ist in der Chocolade neben Rohrzucker noch Invertzucker vorhanden, so wendet man zur Bestimmung des ersteren, nach dem Zuckersteuergesetze vom 9. Juli 1887, das Clerget'sche Inversionsverfahren an:

26,048 g Chocolade werden, wie oben angegeben, mit Wasser zu 100 ccm extrahirt, von dieser Lösung 50 ccm mittelst Pipette in einen 55 ccm-Kolben gebracht, und diese Lösung, nach Zusatz von 2,5 ccm Bleiessig, einigen Tropfen Alaunlösung, etwas Thonerdehydrat und Wasser bis zur 55 ccm-Marke, direct polarisirt (siehe oben).

Zu der in dem 100 ccm-Kolben verbliebenen Lösung (= 13,024 g Chocolade) spült man die in der Pipette verbliebenen Flüssigkeitstheilchen mit wenig Wasser, fügt 5 ccm rauchender Salzsäure (von 1,188 specif. Gewicht) zu und stellt dann den Kolben 15 Minuten lang in ein Wasserbad, dessen Temperatur auf 67 bis 70° C. erhalten wird. Hierauf kühlt man das Kölbchen rasch auf gewöhnliche Temperatur ab und füllt mit Wasser zu 100 ccm auf. Zeigt sich die Flüssigkeit gefärbt, so ist dieselbe noch mit 0,5 bis 1 g Blutkohle zu schütteln und schliesslich durch ein doppeltes Filter zu filtriren. Alsdann polarisirt man letztere Lösung bei 18 bis 22° C. (am besten bei derselben Temperatur, bei welcher die ursprüngliche Lösung polarisirt wurde). Die beobachtete Ablenkung, welche jetzt nach links gerichtet ist, ist der angewendeten Verdünnung wegen zu verdoppeln.

Zur Berechnung der Procente Rohrzucker (R) ist die Ablenkung der ursprünglichen Lösung zu derjenigen der invertirten Lösung zu addiren, diese Summe (S) mit 100 zu multipliciren und durch die Zahl $142{,}4 - \frac{1}{2}t$, wobei t die Temperatur der invertirten Lösung bei der Beobachtung bezeichnet, zu dividiren:

$$R = \frac{100\,S}{142{,}4 - \frac{1}{2}t}.$$

Führt man die Polarisation bei 20° C. aus, so kann in obiger Formel statt der Zahl 142,4 noch etwas genauer 142,66 gesetzt werden, wodurch sich ergiebt:

$$R = \frac{100\,S}{142{,}66 - 10} = \frac{100\,S}{132{,}66} = 0{,}7538 \times S.$$

In ähnlicher Weise, wie in der Chocolade, ist auch der Rohrzuckergehalt in 13,024 g oder 26,048 g Conditorwaaren: Dragées, Santoninzeltchen, Bonbons, Marzipan etc., Liqueuren u. s. w. zu bestimmen. Bei der Inversion der Liqueure ist zuvor der Alkohol durch Eindampfen der eventuell neutralisirten Flüssigkeit zu entfernen.

Um in dem Rübensafte den Gehalt an Rohrzucker zu bestimmen, zerreibe man eine Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Rüben auf einem Reibeisen zu einem feinen Brei, presse letzteren durch ein wollenes Tuch stark aus, colire den erhaltenen Saft, versetze 100 ccm davon mit 10 ccm Bleiessig, filtrire nach dem Absetzen durch ein trockenes Filter und bestimme alsdann die Drehung mittelst der 200 mm-Röhre des Saccharometers. Der Rohrzuckergehalt von 100 ccm Rübensaft ergiebt sich alsdann, wenn man die beobachtete Drehung um $\frac{1}{10}$ vergrössert und letzteren Werth bei Anwendung des Soleil'schen Saccharimeters mit 0,1635, bei Anwendung des Ventzke-Soleil'schen oder des Ventzke-Scheibler'schen Saccharimeters mit 0,26048 multiplicirt. Es sei z. B. nach Ventzke-Soleil eine Drehung von 60° beobachtet, so würde sich unter obigen Bedingungen der Rohrzuckergehalt von 100 ccm Rübensaft ergeben zu $(60 + 6) \times 0{,}26048 = 17{,}19$ Proc. Zur Umrechnung auf Gewichtsprocente bedarf es noch einer Division des gefundenen Procentgehaltes durch das specifische Gewicht des untersuchten Rübensaftes.

Bei Anwendung des Wild'schen Polaristrobometers ergiebt sich, unter Einhaltung obiger Mengenverhältnisse, der Procentgehalt an Rohrzucker direct dem Gewichte nach, wenn man die mit dem 220 mm langen Beobachtungsrohre ermittelte Drehung durch das Zehnfache des specifischen Gewichtes des untersuchten Saftes dividirt. Beträgt das specifische Gewicht z. B. 1,06, die beobachtete Drehung 130,50, so ergiebt sich der Zuckergehalt als $\frac{130{,}5}{10 \times 1{,}06} = 12{,}31$ Proc.

Genauer gestalten sich die Resultate, wenn man 35 bis 40 g des Rübenbreis im Soxhlet'schen Apparate (siehe Milch) mit absolutem Alkohol 2 bis 3 Stunden lang extrahirt. Der alkoholische Auszug wird mit einer genügenden Menge von Bleiessig versetzt, dann mit absolutem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt, filtrirt und der Polarisation unterworfen. Die beobachtete Drehung multiplicirt mit 0,26048 (Soleil-Ventzke-Scheibler'scher Apparat) oder multiplicirt mit 0,1635 (Soleil'scher Apparat) ergiebt die in der abgewogenen Menge Rübenbrei enthaltene Zuckermenge.

Der mittelst der Saccharimeter ermittelte Gehalt an Rohrzucker hat natürlich nur dann Anspruch auf Genauigkeit, wenn die zu untersuchende Substanz nur Rohrzucker und neben letzterem keine anderen Zuckerarten, wie Traubenzucker oder Invertzucker, enthält.

Um den Rohrzucker mittelst Fehling'scher Kupferlösung quantitativ zu bestimmen, muss derselbe zunächst in Invertzucker übergeführt werden. Zu diesem Zwecke löse man etwa 1 g Zucker (genau gewogen) in 50 ccm Wasser, füge 10 Tropfen reiner Salzsäure von 25 Proc. zu, erwärme $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade, neutralisire die Flüssigkeit mit Sodalösung und verdünne sie schliesslich nach dem Erkalten bis auf 100 ccm. In der so erzielten Lösung werde alsdann der Zuckergehalt unter Berücksichtigung des Reductionsäquivalentes des Invertzuckers (siehe S. 841) bestimmt. 360 Thle. des auf diese Weise ermittelten Invertzuckers entsprechen 342 Thln. Rohrzucker.

Prüfung des Rohrzuckers. Zum arzneilichen Gebrauche werde der Rohrzucker nur in Gestalt von Raffinade oder von bestem Krystallzucker verwendet. Zur Herstellung der Fruchtsäfte diene möglichst ultramarinfreier Zucker, da ein etwas beträchtlicherer Ultramaringehalt eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff zur Folge hat. Der Geschmack sei ein rein süsser. Der Zucker sei frei von jedem Geruche. Geringere, namentlich gepulverte Sorten zeigen häufig einen unangenehmen Melassegeruch. Letzterer macht sich besonders beim Oeffnen der zuvor längere Zeit geschlossen gewesenen Aufbewahrungsgefässe bemerkbar.

In einer gleichen Gewichtsmenge Wasser löse sich der Rohrzucker zu einer klaren oder doch nur sehr wenig trüben, selbst auch nach Verlauf mehrerer Stunden nichts absetzenden, geruchlosen, neutralen Flüssigkeit von rein süssem Geschmacke auf, welche auf Zusatz von Alkohol keine Trübung erleidet.

Die wässerige Lösung des Rohrzuckers (1 : 20) werde durch Kaliumoxalat-, Silbernitrat- und Chlorbaryumlösung gar nicht, oder nach einiger Zeit doch nur schwach opalisirend getrübt.

Schweflige Säure. Eine 1 : 2 bereitete Zuckerlösung werde mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit frisch bereitetem, dünnem Stärkekleister, dem etwas Jodsäure oder Kaliumjodat: KJO^3, zugesetzt ist, überschichtet: allmälig eintretende blaue Zone —.

Invertzucker. Die 1 : 10 bereitete, mit dem gleichen Volum Fehling'scher oder besser Soldaini'scher Kupferlösung gemischte wässerige Lösung des Rohrzuckers erleide durch einmaliges Aufkochen keine Veränderung; eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul weist auf einen Gehalt an Invertzucker hin. Fügt man ferner zu einer mit wenig Ammoniak versetzten, zum Kochen erhitzten Rohrzuckerlösung (1 : 10) einige Tropfen Silbernitratlösung (1 : 100), so zeige sich keine Veränderung. Bei Anwesenheit von Invertzucker entsteht eine Braunfärbung, in Folge einer Abscheidung von metallischem Silber.

Zur quantitativen Bestimmung des Invertzuckers im Rohrzucker löse man 25 g davon in wenig Wasser, versetze mit Bleiessig und

fülle die Mischung zu 100 ccm auf. 60 ccm des Filtrats werden mit einer zur Ausfällung des Bleies genügenden Menge Natriumcarbonat versetzt und zu 75 ccm aufgefüllt. Von dieser abermals filtrirten Flüssigkeit sind 50 ccm = 10 g Zucker zur Bestimmung anzuwenden. Enthält der Zucker keine durch Bleiessig fällbaren Substanzen, so löst man 20 g davon zu 100 ccm auf, filtrirt und verwendet 50 ccm des Filtrats.

50 ccm der obigen Zuckerlösungen werden mit 50 ccm Fehling'scher Lösung (je 25 ccm Kupfer- und Seignettesalz-Natronlösung, siehe S. 828) in einem Erlenmeyer'schen Kolben gemischt und unter häufigem Schütteln möglichst rasch zum Kochen erhitzt. Hierauf erhalte man genau 2 Minuten mit kleiner Flamme im Kochen, füge dann 100 ccm kaltes Wasser zu, filtrire sofort durch ein mit Saugpumpe in Verbindung stehendes Asbestfilter und verfahre sonst wie S. 833 angegeben. Zur Berechnung des Invertzuckers lege man alsdann die nachstehende, von Herzfeld angegebene Tabelle zu Grunde:

Milligr. Cu	Proc. Invertz.	Milligr. Cu	Proc. Invertz.	Milligr. Cu	Proc. Invertz.	Milligr. Cu	Proc. Invertz.
50	0,05	120	0,40	190	0,79	260	1,19
60	0,09	130	0,45	200	0,85	270	1,24
70	0,14	140	0,51	210	0,90	280	1,30
80	0,19	150	0,56	220	0,96	290	1,36
90	0,24	160	0,62	230	1,02	300	1,41
100	0,30	170	0,68	240	1,07	310	1,47
110	0,35	180	0,74	250	1,13	315	1,50

Die zwischen obigen Zahlen liegenden Werthe sind leicht durch Rechnung zu ermitteln, siehe S. 833.

Gute Raffinade-Rohrzucker enthalten keinen Invertzucker oder doch weniger als 0,05 Proc.

Der Wassergehalt des Raffinade-Rohrzuckers übersteige 0,1 Proc., der Aschengehalt 0,1 Proc. nicht wesentlich. Die Bestimmung des Gehaltes an reinem Rohrzucker ist durch Polarisation zu bewirken (vergl. S. 854).

Prüfung des Colonialsyrups. Der zu Speisezwecken, seltener zu arzneilichen Zwecken verwendete Colonial- oder indische Syrup, *Syrupus hollandicus* (Zuckerrohrmelasse) bilde eine rothbraune, schwach sauer reagirende, rein süss und durchaus nicht sauer und unangenehm kratzend schmeckende, fast geruchlose, dicke Flüssigkeit von 1,40 bis 1,42 specif. Gewicht. In der drei- bis vierfachen Menge Wasser löse er sich zu einer rothbraunen Flüssigkeit klar auf, welche durch Bleiacetatlösung, sowie durch Zusatz eines drei- bis vierfachen Volums Alkohol nicht getrübt wird. Beim Erwärmen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge entwickele der Syrup keinen oder doch nur einen sehr schwachen ammoniakalischen Geruch.

Gegenwärtig findet häufig die Raffineriemelasse, d. h. der letzte, unkrystallisirbare Syrup, welcher bei der Raffination des Rübenrohzuckers resultirt, wegen ihres, im Vergleiche mit Colonialsyrup um die Hälfte billigeren Preises,

entweder direct oder nach einfacher Filtration, bezüglich Neutralisation, an Stelle von Colonialsyrup unter dem Namen Rübensyrup oder gereinigter Rübensyrup zum Genusse Verwendung. Der Rübensyrup unterscheidet sich von dem Colonialsyrup einestheils durch die Farbe: schmutzig-braun bis schwarzbraun, anderentheils durch den rübenartigen Geruch und den weniger reinen, etwas kratzenden Geschmack. Bleiacetat, ebenso Alkohol (drei- bis vierfaches Volum) verursachen in der Auflösung der Raffineriemelasse (1 : 3) und noch mehr in der der Rübenmelasse eine starke Trübung oder Fällung; Kali- oder Natronlauge bewirken beim gelinden Erwärmen in Folge ihres Gehaltes an Ammoniaksalzen und an Aminbasen eine mehr oder minder starke Ammoniakentwickelung.

Der Aschengehalt der Raffineriemelasse (4 bis 8 Proc.) und noch mehr der Rübenmelasse (etwa 10 Proc.) ist ein weit beträchtlicherer als der des Colonialsyrups (1,5 bis 2,5 Proc.).

Stärkesyrup, welcher häufig der Raffineriemelasse, bisweilen auch dem Colonialsyrup beigemengt wird, erleidet in wässeriger Lösung (1 : 3) durch Zusatz eines drei- bis vierfachen Volums Alkohol, in Folge ausgeschiedenen Dextrins, eine starke Trübung.

Milchzucker: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

Moleculargewicht: 360.

(In 100 Theilen, C: 40,0; H: 6,11; O: 48,89; H^2O: 5,0.)

Saccharum lactis.

Geschichtliches. Der Milchzucker wurde im Jahre 1619 von Fabricio Bartoletti als ein Bestandtheil der Milch erkannt, um später (1698) durch Ludovico Testi in den Arzneischatz eingeführt zu werden.

Vorkommen. Der Milchzucker ist bisher nur mit Sicherheit in der Milch der Säugethiere, sowie im Harn von Wöchnerinnen bei Milchstauung, aufgefunden worden. Ob derselbe auch im Pflanzenreiche, z. B. in den reifen Früchten von *Achras sapota*, vorkommt, ist noch zweifelhaft.

Darstellung. Der Milchzucker ist bis jetzt noch nicht auf künstlichem Wege dargestellt worden. Zu seiner Gewinnung dienen ausschliesslich die Molken, welche nach Abscheidung des Caseïns und des Fettes aus der Milch resultiren. Dieselben werden zunächst, besonders in den Sennhütten Ober-Bayerns, Tyrols und der schweizerischen Cantone Bern und Luzern, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und hierauf zur Krystallisation an einen kühlen Ort bei Seite gestellt. Der allmälig ausgeschiedene rohe Milchzucker gelangt alsdann, nachdem er von Mutterlauge möglichst befreit ist, in besonderen Fabriken zur weiteren Verarbeitung. Zu diesem Zwecke wird der rohe Milchzucker in der doppelten Menge kochenden Wassers gelöst, die Lösung durch Abschäumen und Coliren, sowie durch einen geringen Alaunzusatz geklärt, durch Knochenkohle filtrirt und nach genügender Concentration alsdann in kupfernen Gefässen der Krystallisation überlassen. Der an den Wandungen in dicken Krusten, oder an eingesenkten Holzstäbchen in Krystallstalaktiten abgeschiedene, meist noch sehr schwach gelblich gefärbte Milchzucker wird nach dem Abtropfen und Trocknen direct in den Handel gebracht. Dieser für die

praktischen Zwecke genügend reine Milchzucker kann leicht durch Umkrystallisation aus der dreifachen Menge kochenden Wassers, unter Zufügung von etwas Thierkohle, in vollkommen reinen Zustand übergeführt werden.

Milchzucker wird jetzt auch in Norddeutschland fabrikmässig dargestellt.

Eigenschaften. Der Milchzucker bildet harte, zwischen den Zähnen knirschende, wohl ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems von 1,543 specif. Gewicht. Die Krystalle des Milchzuckers enthalten 1 Mol. Wasser, welches erst bei 130° C. entweicht. Verdampft man jedoch die wässerige Milchzuckerlösung im Wasserbade zur Trockne, so resultirt derselbe im wasserfreien Zustande.

Der krystallisirte Milchzucker löst sich bei 15° C. in 6 bis 7 Thln., bei 100° in etwa 2 Thln. Wasser. Der Milchzucker bildet leicht übersättigte Lösungen. In Aether und in absolutem Alkohol ist er unlöslich, in verdünntem Alkohol schwer löslich. Die wässerige Lösung zeigt nur schwach süssen Geschmack und nicht die Syrupsconsistenz gleich concentrirter Lösungen von Rohrzucker. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch dieselbe nach rechts abgelenkt, und zwar beträgt $[\alpha]_D$ bei 20° C. 52,53. Eine frisch bereitete Lösung des krystallisirten Milchzuckers zeigt eine wesentlich stärkere Rotation, als dies nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen derselben der Fall ist — Birotation —. Umgekehrt verhält sich der wasserfreie Milchzucker, dessen Lösung anfangs ein geringeres, mit der Zeit wachsendes und allmälig auch bei + 52,53° constant werdendes Drehungsvermögen besitzt.

Bei 150 bis 160° C. geht der Milchzucker unter Gelb- bis Braunfärbung in Lactocaramel: $C^{12}H^{20}O^{10}$, über, welcher durch Wasser nicht wieder in Milchzucker verwandelt wird. Ueber 200° C. tritt Schmelzung und tiefer greifende Zersetzung ein.

Kalte concentrirte Schwefelsäure verändert anfänglich den Milchzucker nicht — Unterschied vom Rohrzucker —, nach und nach, schneller beim Erwärmen, tritt unter Schwärzung Zersetzung ein. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht er in Galactose: $C^6H^{12}O^6$ (Lactose), und in Traubenzucker: $C^6H^{12}O^6$, über. Die gleiche Umwandlung bewirken auch andere verdünnte Mineralsäuren, ebenso Fermente. Salpeter-Schwefelsäure führt den Milchzucker in Salpetersäure-Milchzucker (Nitrolactose), z. B. $C^{12}H^{17}(NO^2)^5O^{11}$, über. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert er Schleimsäure und Zuckersäure, sowie als weitere Oxydationsproducte Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure. Brom und Wasser oxydiren den Milchzucker in der Kälte zu syrupartiger Lactobionsäure: $C^{12}H^{22}O^{12}$, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Gluconsäure (siehe S. 489) und Galactose zerfällt, in der Wärme zu Lactonsäure: $C^6H^{12}O^7$ (siehe S. 489).

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert der Milchzucker einen Octacetyläther: $C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}$. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erhitzen eines Gemisches von Traubenzucker, Galactose und Essigsäureanhydrid.

Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Milchzucker zu gelbem, bei 200° C. schmelzendem Phenyllactosazon: $C^{12}H^{20}O^{9}(N^{2}H \cdot C^{6}H^{5})^{2}$. Von reiner Hefe wird Milchzucker nicht in Gährung versetzt, dagegen tritt alkoholische Gährung durch Schizomyceten ein, indem zuvor Traubenzucker und Lactose gebildet werden. Bei dieser Gährung wird jedoch neben Alkohol auch Milchsäure erzeugt: Kumys.

Die Verbindungen, welche der Milchzucker mit Basen eingeht, wie z. B. mit Kalium, Natrium, Baryum und Blei, sind nur wenig bekannt. Auf alkalische Kupferlösung, auf alkalische Wismuthtartratlösung, sowie auf ammoniakalische Silberlösung wirkt der Milchzucker, ähnlich dem Traubenzucker, reducirend ein. Kupferacetatlösung wird erst nach anhaltendem Kochen reducirt. Mit Chlornatrium verbindet sich der Milchzucker nicht.

Specifisches Gewicht wässeriger Milchzuckerlösungen bei 20° C. nach Schmöger:

Specif. Gewicht	Procente $C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O$	Specif. Gewicht	Procente $C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O$	Specif. Gewicht	Procente $C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O$	Specif. Gewicht	Procente $C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O$
1,0072	2,355	1,0376	10,16	1,0666	17,27	1,1233	30,18
1,0157	4,582	1,0424	11,43	1,0783	20,05	1,1341	32,46
1,0181	5,211	1,0566	14,85	1,0939	23,63	1,1492	35,77
1,0301	8,307	1,0611	15,95	1,1033	25,68	1,1513	36,08

Anwendung. Der Milchzucker findet ausschliesslich arzneiliche Anwendung.

Quantitative Bestimmung des Milchzuckers in der Milch.

Bei der quantitativen Bestimmung des Milchzuckers mittelst Fehling'scher Kupferlösung ist die Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung kaum von merklichem Einflusse auf das Reductionsvermögen. Die Reduction ist jedoch nur dann eine vollständige, wenn die Mischung aus der Kupfer- und der Milchzuckerlösung sechs Minuten lang gekocht wird. Letzterer Umstand macht das gewöhnliche maassanalytische Bestimmungsverfahren zu einer sehr zeitraubenden Operation. Mit Hülfe nachstehender Bestimmungsmethoden lassen sich innerhalb kurzer Zeit jedoch leicht genaue Resultate erzielen.

a) Gewichtsanalytisch. 25 ccm einer Durchschnittsprobe gut umgeschüttelter Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, die Mischung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, eine kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten bis auf 500 ccm verdünnt und die so erzielte Flüssigkeit alsdann durch

ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss filtrirt. Von letzterer Flüssigkeit mischt man in einem Becherglase 100 ccm = 5 ccm der ursprünglichen Milch mit 50 ccm Fehling'scher Kupferlösung (siehe S. 828), kocht die Mischung mit aufgelegtem Uhrglase 6 Minuten lang, sammelt das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort auf einem Asbestfilter oder auf einem kleinen Papierfilter, wäscht es mit heissem Wasser sorgfältig aus und glüht es nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome (vergl. Traubenzucker). Aus der Menge des auf diese Weise gefundenen metallischen Kupfers lässt sich an der Hand nachstehender, von F. Soxhlet aufgestellten Tabelle leicht die in 5 ccm der ursprünglichen Milch enthaltene Milchzuckermenge ($C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$) berechnen.

Milligr. Cu	Milligr. Milchz.	Milligr. Cu	Milligr. Milchz.	Milligr. Cu	Milligr. Milchz.	Milligr. Cu	Milligr. Milchz.
105	75,3	180	131,6	255	188,7	330	247,7
110	79,0	185	135,4	260	192,5	335	251,6
115	82,7	190	139,3	265	196,4	340	255,7
120	86,4	195	143,1	270	200,3	345	259,8
125	90,1	200	146,9	275	204,3	350	263,9
130	93,8	205	150,7	280	208,3	355	268,0
135	97,6	210	154,5	285	212,3	360	272,1
140	101,3	215	158,2	290	216,3	365	276,2
145	105,1	220	161,9	295	220,3	370	280,5
150	108,8	225	165,7	300	224,4	375	284,8
155	112,6	230	169,4	305	228,3	380	289,1
160	116,4	235	173,1	310	232,2	385	293,4
165	120,2	240	176,9	315	236,1	390	297,7
170	123,9	245	180,8	320	240,0	395	302,0
175	127,8	250	184,8	325	243,9	400	306,3

Die Zwischenwerthe können leicht durch Rechnung ermittelt werden, siehe S. 833.

Enthalten 5 ccm Milch z. B. 0,2169 g Milchzucker, so sind in 100 ccm Milch 4,338 g, in 100 g Milch (100 ccm Milch = 103 g) dagegen 4,21 g Milchzucker vorhanden:

$$103 : 100 = 4,338 : x; \quad x = 4,21.$$

b) Maassanalytisch. 50 ccm einer Durchschnittsprobe gut durchgeschüttelter Milch werden mit 150 ccm Wasser verdünnt, die Mischung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert, zur Abscheidung des Caseïns und Albumins kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten auf 250 ccm verdünnt und schliesslich die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss filtrirt. 5 ccm letzterer Flüssigkeit entsprechen alsdann 1 ccm der ursprünglichen Milch. In fünf Reagensgläser (I bis V signirt) bringe man hierauf je 5 ccm zuvor frisch gemischter und auf ihre Brauchbarkeit geprüfter Fehling'scher Kupferlösung (siehe S. 829), verdünne dieselbe mit einem gleichen Volum Wasser, füge aus einer Bürette zu (I) 3 ccm, zu (II) 3,5 ccm, zu (III) 4 ccm, zu (IV) 4,5 ccm

und zu (V) 5 ccm obiger Milchflüssigkeit, stelle alsdann die Gläser auf ein Sandbad, erhitze zum Kochen und erhalte die Mischungen je sechs Minuten lang im Sieden. Hierauf überzeuge man sich, in welchem der Reagensgläser eine vollständige Reduction der Kupferlösung eingetreten ist und in welchem noch nicht (siehe S. 836), und suche alsdann das zur vollständigen Reduction erforderliche Quantum obiger Milchflüssigkeit durch einen neuen Versuch unter Anwendung entsprechend kleinerer oder grösserer Mengen davon genau zu ermitteln. War z. B. in (IV) vollständige, in (III) nur unvollständige Reduction constatirt, so muss mithin die Menge der erforderlichen Milchflüssigkeit zwischen 4 und 4,5 ccm liegen. Zur genauen Ermittelung derselben wiederhole man unter obigen Bedingungen den Versuch mit 4,1, 4,2, 4,3 und 4,4 ccm Milchflüssigkeit und constatire von Neuem, wobei vollständige Reduction eingetreten ist und wobei noch nicht. Angenommen, es sei hierbei die zur Reduction erforderliche Menge Milchflüssigkeit als zwischen 4,1 und 4,2 ccm liegend, rund also zu 4,15 ccm gefunden, so würden hierin, da jedes Cubikcentimeter Fehling'scher Kupferlösung 0,00675 g Milchzucker: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$, entspricht, $5 \times 0{,}00675 = 0{,}03375$ g Milchzucker enthalten sein. 100 ccm der ursprünglichen Milch = 500 ccm obiger Milchflüssigkeit enthalten somit 4,07 g:

$$4{,}15 : 0{,}03375 = 500 : x; \quad x = 4{,}07,$$

oder 100 g der ursprünglichen Milch (100 ccm = 103 g Milch) 3,95 g Milchzucker:

$$103 : 100 = 4{,}07 : x; \quad x = 3{,}95.$$

Prüfung des Milchzuckers. Der Milchzucker bilde blassgelbliche compacte Stücke oder ein rein weisses Pulver. Er löse sich in 6 bis 7 Thln. kalten Wassers zu einer farblosen, klaren, oder doch nur wenig trüben, nichts absetzenden, wenig süss schmeckenden, neutralen Flüssigkeit auf. Milchzucker mit saurer Reaction und mehr oder minder ranzigem, unangenehmem Geruche werde verworfen.

Ein beträchtlicherer Gehalt an Rohrzucker oder Traubenzucker würde sich einestheils durch den stark süssen Geschmack anzeigen, den ein mit wenig Wasser bereiteter Auszug derartigen Milchzuckers besitzt, anderentheils durch die Löslichkeit jener Beimengungen in Alkohol von 65 Proc. Uebergiesst man 1 g Milchzuckerpulver mit 10 g Alkohol von 65 Proc. (*Spiritus vini dilutus*), lässt ½ Stunde unter häufigem Umschütteln stehen, filtrirt alsdann und lässt den Auszug auf einem Uhrglas verdunsten, so verbleibt bei reinem Milchzucker nur ein sehr geringer Rückstand (0,03 g). Streut man ferner sehr fein gepulverten Milchzucker auf concentrirte Schwefelsäure, so tritt bei einem reinen Producte nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden noch kaum eine Färbung ein, während bei einem Gehalte an Rohr- oder Traubenzucker die Säure sich innerhalb jener Zeit mehr oder minder stark braunschwarz färbt.

Zum Nachweis des Rohrzuckers im Milchzucker kann auch die Seliwanow'sche Reaction (siehe S. 840) dienen. Diese Reaction kann hier in der Weise ausgeführt werden, dass man 1 g Milchzucker mit 0,1 g Resorcin, 1 ccm officineller Salzsäure und 10 ccm Wasser etwa 5 Minuten lang kocht. Es trete keine Rothfärbung ein.

Der Aschengehalt des Milchzuckers übersteige 0,25 Proc. nicht.

Galactose: $C^6H^{12}O^6$ (Lactose, + Galactose), entsteht neben Traubenzucker beim Kochen von Milchzucker, von Agar-Agar, von Caragheenschleim, von Lactosin, sowie neben Arabinose beim Kochen von *Gummi arabicum* mit verdünnter Schwefelsäure. Sie bildet farblose, prismatische, bei 168° C. schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Wasser zu einer rechtsdrehenden

($[\alpha]_D = + 81{,}4$ bis $81{,}7^0$), süss schmeckenden Flüssigkeit lösen. Eine frisch bereitete Galactoselösung zeigt ein stärkeres Drehungsvermögen als eine Lösung, die einige Zeit gestanden hat. In Alkohol ist die Lactose fast unlöslich. Sie reducirt alkalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. 1 ccm unverdünnter Fehling'scher Lösung entspricht unter den auf S. 836 angegebenen Bedingungen 0,005 106 g, 1 + 4 verdünnt 0,005 322 g Galactose. Salpetersäure führt sie in Schleimsäure und Oxalsäure, nascirender Wasserstoff in Dulcit über. Mit Phenylhydrazin verbindet sich die Lactose zu Phenylgalactosazon: $C^6H^{10}O^4(N^2H \cdot C^6H^5)^2$, welches bei 193° C. schmilzt. Im reinen Zustande vergährt die Lactose mit reiner Hefe äusserst langsam, rasch dagegen bei Gegenwart von Traubenzucker, Fruchtzucker oder Nährlösung (Hefeabkochung).

Links-(—)Galactose: $C^6H^{12}O^6$, entsteht bei der Gährung der inactiven Galactose durch Bierhefe. Krystallkrusten, die bei 162 bis 163° C. schmelzen. Nicht gährungsfähig. Das Osazon schmilzt bei 193 bis 195° C. Die inactive (0) Galactose: $C^6H^{12}O^6$, wird bei der Reduction des inactiven Galactonsäureanhydrids (siehe S. 489) mit Natriumamalgam erhalten. Krystallkrusten, die bei 140 bis 142° C. schmelzen. Das Osazon schmilzt gegen 206° C.

Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. Die Maltose entsteht neben Dextrin und Isomaltose bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke, sowie von ungeformten Fermenten auf Glycogen (neben Isomaltose), vergl. S. 809. Zu ihrer Darstellung verfährt man nach F. Soxhlet in folgender Weise: 2 kg Kartoffelstärke werden mit 9 Liter Wasser (zunächst kalt angerührt) im Wasserbade verkleistert; nachdem der Kleister auf 60 bis 65° abgekühlt ist, rührt man den bei 40° bereiteten Aufguss von 120 bis 140 g lufttrockenen Malzes ein und erhält eine Stunde lang auf der angegebenen Temperatur. Hierauf erhöht man letztere bis zum Kochen, filtrirt heiss und dampft das Filtrat in flachen Schalen zur Syrupdicke ein. Diesen Syrup kocht man mehrere Male mit Alkohol von 90 Proc. aus, destillirt alsdann den grössten Theil des Alkohols ab, verdampft den Destillationsrückstand zum Syrup und rührt in diesen nach dem Erkalten eine geringe Menge bereits fertiger krystallisirter Maltose ein. Nach 3 bis 5 Tagen erstarrt alsdann der braune Syrup zu einer steifen Krystallmasse, aus der die Maltose durch Anreiben mit Methylalkohol, Absaugen der Mutterlauge, Auswaschen der zurückbleibenden Krystalle mit Methylalkohol und schliessliche Umkrystallisation derselben aus Alkohol von 80 Proc. rein erhalten wird. Ist man zur Einleitung der Krystallisation nicht im Besitze von etwas fertiger, krystallisirter Maltose, so extrahire man eine Probe des ursprünglichen Syrups, nachdem letzterer zuvor ein bis zwei Mal mit Alkohol von 90 Proc. ausgekocht war, mit absolutem Alkohol, verdampfe letztere Lösung zum dünnen Syrup und überlasse diesen in dünner Schicht der Krystallisation.

Die Maltose bildet harte, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmassen von süssem Geschmacke. Ihre wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts; $[\alpha]_D = + 140{,}6^0$ bei 15° C. für Lösungen von 20 Proc. Fehling'sche Kupferlösung wird durch Maltose langsamer reducirt, als durch Traubenzucker und Invertzucker, schneller aber als durch Milchzucker. 1 ccm Fehling'scher Lösung entspricht unverdünnt 0,00778 g, mit 4 Vol. Wasser verdünnt 0,00740 g wasserfreier Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Auf das Barfoed'sche Reagens (s. S. 816) ist sie ohne Einwirkung (Unterschied vom Traubenzucker). Durch Hefe wird sie direct in alkoholische Gährung übergeführt. Verdünnte Schwefelsäure führt sie in Traubenzucker über. Mit Phenylhydrazin verbindet

sich die Maltose zu Phenylmaltosazon: $C^{12}H^{20}O^{9}(N^{2}H.C^{6}H^{5})^{2}$, welches bei 206° C., nach anderen Beobachtungen bei 190° C. schmilzt.

Specif. Gewicht wässeriger Maltoselösungen bei 17,5° C. nach Salomon:

Procente $C^{12}H^{22}O^{11}$	Specif. Gewicht	Procente $C^{12}H^{22}O^{11}$	Specif. Gewicht	Procente $C^{12}H^{22}O^{11}$	Specif. Gewicht
1	1,0039	15	1,0583	30	1,1155
5	1,0195	20	1,0774	35	1,1344
10	1,0390	25	1,0965	40	1,1532

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Maltose mischt man 30 ccm Kupfersulfat- und 30 ccm Seignettesalzlösung (s. S. 828) in einem Becherglase, erhitzt zum Sieden, fügt 25 ccm etwa einprocentiger Maltoselösung zu und kocht 4 Minuten. Das ausgeschiedene Kupferoxydul ist sofort zu sammeln, als Kupfer, wie unter Traubenzucker angegeben ist, zu wägen und auf Maltose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, nach nachstehender, von Wein angegebener Tabelle zu berechnen:

Millig. Cu	Millig. $C^{12}H^{22}O^{11}$	Millig. Cu	Millig. $C^{12}H^{22}O^{11}$	Millig. Cu	Millig. $C^{12}H^{22}O^{11}$	Millig. Cu	Millig. $C^{12}H^{22}O^{11}$
30	25,3	100	86,6	170	149,4	240	211,8
35	29,6	105	91,0	175	153,8	245	216,3
40	33,9	110	95,5	180	158,3	250	220,8
45	38,3	115	99,9	185	162,7	255	225,3
50	42,6	120	104,4	190	167,2	260	229,8
55	47,0	125	108,9	195	171,6	265	234,3
60	51,3	130	113,4	200	176,1	270	238,8
65	55,7	135	117,9	205	180,5	275	243,3
70	60,1	140	122,4	210	185,0	280	247,8
75	64,5	145	126,9	215	189,5	285	252,2
80	68,9	150	131,4	220	193,9	290	256,6
85	73,2	155	135,9	225	198,4	295	261,1
90	77,7	160	140,4	230	202,9	300	265,5
95	82,1	165	144,9	235	207,4	305	269,9

Die Zwischenwerthe sind leicht durch Rechnung zu ermitteln, vergl. S. 833.

Isomaltose: $C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O$, bildet den Hauptbestandtheil des sogenannten Gallisins (s. S. 824), sowie des in dem Biere enthaltenen Zuckers. Sie entsteht, neben Maltose, bei Hydrolyse der Stärke und des Glycogens durch Fermente (s. S. 790 und 809), sowie bei 15stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Traubenzucker in 4 Thln. Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht bei 15° C.

Amorphe, zerfliessliche, stark rechtsdrehende (fast ebenso stark wie Maltose) Masse, welche durch weitere Einwirkung von Diastase in Maltose übergeht. Gährt nur schwierig durch Bierhefe. Reducirt Fehling'sche Kupferlösung. Phenylhydrazinacetat erzeugt gelbes, bei 150 bis 153° C. schmelzendes Isomaltosazon: $C^{12}H^{20}O^{9}(N^{2}H—C^{6}H^{5})^{2}$.

Bestimmung des Zuckers im Biere. Der im normalen Biere enthaltene unvergohrene Zucker besteht der Hauptmenge nach aus Isomaltose und etwas Maltose. Um diesen Zuckergehalt zu ermitteln, dampfe man 100 ccm Bier auf die Hälfte ein, verdünne nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volum und bestimme in der klar filtrirten Flüssigkeit den vorhandenen Zucker, wie es im Vorstehenden für Maltose angegeben ist. Die gefundene Kupfermenge werde nach der Wein'schen Tabelle auf Maltose berechnet.

Diese Bestimmungsmethode des Zuckergehaltes im Biere ist nur eine annähernde, da einestheils der darin enthaltene Zucker nur zum kleinen Theil aus Maltose besteht und anderentheils das Bier noch andere Substanzen enthält, welche ebenfalls reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung einwirken. Etwas genauer werden die betreffenden Resultate, wenn man die auf die Hälfte eingedampften 100 ccm Bier mit soviel Bleiessig versetzt, bis keine Fällung mehr eintritt, dann zu 100 ccm wieder verdünnt, nach dem Absetzen filtrirt, das Filtrat durch $H^{2}S$ entbleit, abermals filtrirt und hierauf erst, nach Entfernung des $H^{2}S$ durch CO^{2}, den Zucker, wie oben angegeben, bestimmt.

Maltol: $C^{6}H^{6}O^{3}$, wird bei der Caramelisirung des Malzes, vielleicht als Zersetzungsproduct der Maltose oder Isomaltose, gebildet. Dasselbe kann den condensirten Röstgasen durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden. Farblose, geruchlose, sublimirbare, bei 150° C. schmelzende Krystalle von sehr schwach saurer Reaction, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether, unlöslich in Petroleumäther. Mit Eisenchlorid liefert Maltol intensiv violette Färbung, dagegen erzeugt Millon'sches Reagens in der siedenden wässerigen Lösung keine Rothfärbung (Unterschied von der Salicylsäure).

Mycose oder Trehalose: $C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^{2}O$, kommt vor im Mutterkorn und in einigen Pilzen (*Fungus Sambuci*, *Agaricus muscarius*), sowie in der von Echinopsarten stammenden orientalischen Trehalamanna. Sie bildet glänzende, rhombische, sehr süss schmeckende Krystalle, deren Lösung rechtsdrehend ist. Sie reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Verdünnte Säuren führen sie in Traubenzucker, Salpetersäure in Zuckersäure und Oxalsäure über. Schmilzt wasserfrei bei 210° C. Gährt schwierig mit Hefe.

Cyclamose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, soll sich als Zucker in *Cyclamen europaeum* finden. Linksdrehend.

Agavose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, ist eine in den Stengeln der *Agave americana* vorkommende, optisch inactive, reducirend wirkende Zuckerart benannt worden.

Stachyose: $C^{18}H^{32}O^{16} + 3H^{2}O$, findet sich in den Wurzelknollen von *Stachys tuberifera*. Tafelförmige, in Wasser sehr leicht lösliche, nicht reducirend wirkende Krystalle. Rechtsdrehend, für 9 procentige Lösung $[\alpha]_D = + 148^0$. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Galactose, Traubenzucker und Fruchtzucker über. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure.

Melitose: $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^{2}O$ (Raffinose, Gossypose, Melitriose), bildet den Hauptbestandtheil der australischen, von verschiedenen Eucalyptusarten abstammenden Manna. Sie findet sich ferner in dem Baumwollensamen, in der

Gerste, in den Weizenkeimen und in den Zuckerrüben. Da die Melitose leichter löslich ist als Rohrzucker, so häuft sie sich in der Melasse an und krystallisirt daraus mit den sogenannten Nachproducten aus. Die Zuckerkrystalle erscheinen hierdurch eigenthümlich zugespitzt und erhalten ein stärkeres Drehungsvermögen (Pluszucker).

Zur Darstellung der Melitose zieht man Baumwollensamenpresskuchen bei 60 bis 70° C. mit Alkohol von 80 Proc. aus, verdunstet den Auszug und befreit den Rückstand durch Schütteln mit Aether von Fett. Die wässerige Lösung des Rückstandes wird hierauf mit etwas Bleiessig versetzt, filtrirt, durch H^2S entbleit und dann zum dicken Syrup eingedampft. Beim Stehen bei 0 bis 3° C. scheidet sich allmälig die Melitose aus, die durch Abpressen und Abwaschen mit Alkohol gereinigt wird.

Die Melitose bildet farblose, wenig süss schmeckende, feine Nadeln, die sich 1 : 6 in Wasser, wenig in Alkohol lösen. 100 ccm absoluten Methylalkohols lösen dagegen 9,5 g wasserfreier Melitose: Unterschied vom Rohrzucker. Bei 100° C. verliert sie langsam das Krystallwasser. Wasserfrei schmilzt sie bei 118 bis 119° C. Rechtsdrehend, $[\alpha]_D = + 104,5^0$ bei 20° C. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht, gährt jedoch sehr leicht mit Hefe, unter Abspaltung von Eucalin: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Schleimsäure, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zunächst Fruchtzucker und Eucalin, welches dann weiter in Galactose und Traubenzucker übergeht.

Zum Nachweis im Rohrzucker dampfe man 5 g davon mit 60 ccm Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,15 im Wasserbade auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volums ein und verdünne nach dem Erkalten mit etwas Wasser: allmälige Abscheidung von Schleimsäure (22 bis 23 Proc. vom Gewichte der Melitose).

Melizitose: $C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O$, findet sich in der von *Pinus larix* abstammenden Manna von Briançon. Sie bildet kleine, harte, glänzende, in Wasser 1 : $2^1/_2$ lösliche, stark süss schmeckende Krystalle, deren Lösung rechtsdrehend ist. Für eine p-procentige wässerige Lösung der wasserhaltigen Melizitose ist $[\alpha]_D = + 83 + 0,07014 . p$. Fehling'sche Kupferlösung wird nicht reducirt. Gährt sehr schwer mit Hefe. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zunächst in Traubenzucker und Turanose: $C^{12}H^{22}O^{11}$, über, welche schliesslich allmälig auch in Traubenzucker übergeht. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Schmilzt wasserfrei bei 146 bis 148° C.

Gentianose: $C^{36}H^{66}O^{31}$ (?), soll sich in der Wurzel von *Gentiana lutea* finden. Täfelchen, die bei 210° schmelzen. Rechtsdrehend. Reducirt Fehling'sche Kupferlösung nicht, gährt aber mit Hefe.

Nicht gährungsfähige Zucker.

Von den durch Bierhefe weder direct, noch indirect vergährbaren Zuckerarten sind im Vorstehenden bereits — Traubenzucker, + Fruchtzucker, — Mannose, — Galactose, + und — Gulose und Talose angeführt worden. Im Anschluss hieran mögen im Nachstehenden noch einige zuckerartige, nicht gährungsfähige Körper besprochen werden, von denen jedoch der Inosit und seine Derivate nicht zu den Kohlehydraten gehören.

Inosit: $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ (Phaseomannit), findet sich im Pflanzen- und im Thierreiche in weiter Verbreitung. Er kommt vor z. B. in den unreifen Früchten der grünen Schnittbohnen (*Phaseolus vulgaris*), in den unreifen Schoten, sowie in den unreifen Samen der Erbsen (*Pisum sativum*) und der Linsen

(*Ervum lens*), in den Kartoffelsprossen, in dem Kraute und den Beeren des Spargels, in den Blättern von *Digitalis purpurea*, von *Taraxacum vulgare*, von *Fraxinus excelsior*, von *Vitis vinifera*, von *Juglans regia*, im Traubensafte etc. Er findet sich ferner im Ochsengehirn, in den Herzmuskeln, der Lunge, der Leber, dem Muskelfleische, dem Harne von an *Morbus Brightii* und an *Diabetes* Leidenden, sowie auch im Harne Gesunder bei übermässiger Wasserzufuhr etc.

Zur Abscheidung des Inosits versetzt man den wässerigen Auszug der betreffenden Pflanzen- oder Thiersubstanzen (Harn, nach Abscheidung von etwa vorhandenem Eiweiss) mit Bleizuckerlösung bis zur vollständigen Ausfällung, entfärbt das Filtrat möglichst durch reine Thierkohle und versetzt alsdann die filtrirte, etwas erwärmte Lösung mit so viel Bleiessig, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Der entstandene, nach zwölfstündigem Stehen gesammelte Niederschlag, welcher den Inosit als Bleiverbindung enthält, wird nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, und zwar so weit, dass eine Probe davon beim Versetzen mit der zwei- bis dreifachen Alkoholmenge sich trübt. Die Flüssigkeit wird alsdann mit dem doppelten Volum Alkohol gemischt, bis zur Klärung erwärmt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Ein Zusatz von Aether bis zur bleibenden Trübung befördert die Krystallabscheidung.

Der Inosit scheidet sich bei obiger Bereitung meist in blumenkohlartig gruppirten, feinen Krystallen aus, die durch Umkrystallisation in rhombische Prismen oder Tafeln von stark süssem Geschmacke verwandelt werden können. An der Luft verwittern die Krystalle; entwässert, schmelzen sie bei 220° C. Der Inosit löst sich bei 12,5° in 10 Thln. Wasser, nicht dagegen in starkem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv. Verdünnte Säuren verändern ihn beim Kochen nicht, ebensowenig reducirt er Fehling'sche Kupferlösung. Starke Salpetersäure führt den Inosit in Hexanitroinosit: $C^6H^6(NO^2)^6O^6$, über; rhombische, in Wasser unlösliche, explosible Krystalle.

Der Inosit scheint ein Abkömmling des Hexahydrobenzols zu sein.

Charakteristisch für Inosit sind folgende Reactionen: Verdampft man die wässerige, mit etwas Salpetersäure versetzte Lösung des Inosits fast zur Trockne, fügt ammoniakalische Chlorcalciumlösung zu und verdunstet vorsichtig von Neuem, so verbleibt ein schön rosenrother Rückstand (Scherer). Verdunstet man ferner eine inosithaltige Flüssigkeit bis auf wenige Tropfen und setzt hierauf ein Tröpfchen Quecksilberoxydnitratlösung zu, so entsteht zunächst ein gelblicher Niederschlag; beim weiteren vorsichtigen Verdunsten bleibt ein weisslichgelber Rückstand, der alsbald mehr oder minder dunkelroth wird. Die Färbung verschwindet beim Erkalten, kommt jedoch nach gelindem Erwärmen wieder zum Vorschein (Gallois). Eiweiss und Zucker hindern die Reaction.

Identisch mit Inosit ist die Dambose: $C^6H^{12}O^6$, welche sich in Gestalt ihres Dimethyläthers, des Dambonits: $C^6H^{10}(CH^3)^2O^6$, im Kautschuk von Gambon in Afrika findet. Aus letzterer Verbindung, welche prismatische, bei 195° C. schmelzende Krystalle bildet, wird die Dambose durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Dasselbe ist vielleicht auch der Fall bei der Borneo-Dambose, welche entsprechend der Dambose aus dem Bornesit: $C^6H^{11}(CH^3)O^6$, der in dem Kautschuk von Borneo enthalten ist, erhalten wird. Sie ist der Dambose sehr ähnlich, sie schmilzt bei 220° C.

Rechts-Inosit: $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ (β-Inosit), entsteht durch Kochen des Pinits der *Pinus lambertiana*, des Sennits und Matezits (siehe S. 267) mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127° C.). Leicht in Wasser lösliche, bei 246° C. schmelzende Krystalle. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +63°$. Links-Inosit:

$C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$, wird durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Quebrachit: $C^6H^{11}(CH^3)O^6$, erhalten. Feine, bei 238° C. schmelzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -63^0$.

Der Quebrachit findet sich in der Quebrachorinde. Sublimirbare, bei 186° C. schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Racemo-Inosit: $C^6H^{12}O^6$, durch Vereinigung von + und — Inosit gebildet, ist wasserfrei. Er schmilzt bei 253° C.

Sorbin: $C^6H^{12}O^6$ (Sorbinose, Sorbose), kommt im Safte der Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) anscheinend nicht präformirt vor, sondern wird erst bei langem Stehen desselben, vielleicht durch Oxydation des Sorbits: $C^6H^{14}O^6$, gebildet. Es bildet farblose, leicht lösliche, süss schmeckende Krystalle, deren Lösung linksdrehend ist: $[\alpha]_D = -43{,}4^0$. Es reducirt alkalische Kupferlösung. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht zunächst Aposorbinsäure (siehe S. 531), bei weiterer Einwirkung Weinsäure, Traubensäure und Oxalsäure. Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht Sorbit: $C^6H^{14}O^6$ (siehe S. 265). Das Sorbinosazon schmilzt bei 163° C.

Quercin: $C^6H^{12}O^6 + xH^2O$, soll sich in den Mutterlaugen der Quercitdarstellung aus Eicheln finden. Farblose, leicht verwitternde, hexagonale Prismen, die bei 342° schmelzen. Optisch inactiv; nicht gährungsfähig. Das Quercin löst sich in Wasser 1 : 66, reducirt Fehling'sche Kupferlösung nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung.

Scyllit: $C^6H^{12}O^6$, kommt in den Nieren des Haifisches und des Rochen vor. Monokline, schwach süss schmeckende Prismen, die in Wasser schwerer löslich sind als Inosit. Wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt.

Volemit: $C^6H^{12}O^6$ (?), soll sich in *Lactucarius volemus* finden. Rechtsdrehende, bei 140° C. schmelzende, nicht reducirend wirkende Krystalle.

Eucalin: $C^{12}H^{22}O^{11}$ (Melibiose) tritt, als Spaltungsproduct der Melitose auf, wenn letztere mit Hefe vergohren wird. Syrupartige rechtsdrehende Masse.

Turanose: $C^{12}H^{27}O^{11}$, entsteht neben Traubenzucker beim Erwärmen von Melizitose mit verdünnten Säuren. Zerfliessliche, amorphe Masse. Rechtsdrehend.

Heptosen, Octosen, Nonosen.

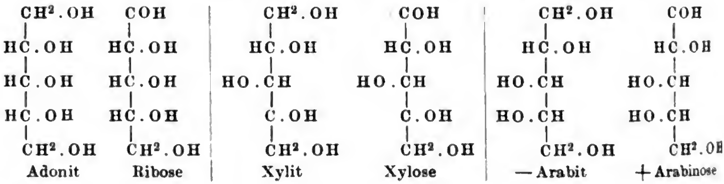
Monosaccharide (siehe S. 817), welche mehr als sechs Atome Kohlenstoff enthalten, sind bisher in der Natur nicht aufgefunden worden. Ueber ihre künstliche Darstellung aus den Hexosen siehe S. 820. Die auf diese Weise zunächst erhaltenen Heptosen lassen sich durch Wiederholung jener Reactionen in Octosen, bezüglich Nonosen überführen.

Glucoheptose: $C^7H^{14}O^7$, aus Glucose erhalten, bildet farblose, schwach süss schmeckende Krystalle, die in 10,5 Thln. kalten Wassers löslich sind. Schwach linksdrehend. β-Glucoheptose: $C^7H^{14}O^7$, neben α-Glucoheptose entstehend, ist syrupartig. Glucooctose: $C^8H^{16}O^8 + 2H^2O$, krystallisirt in feinen Nadeln; linksdrehend. Glucononose: $C^9H^{18}O^9$, ist ein schwach rechtsdrehender Syrup.

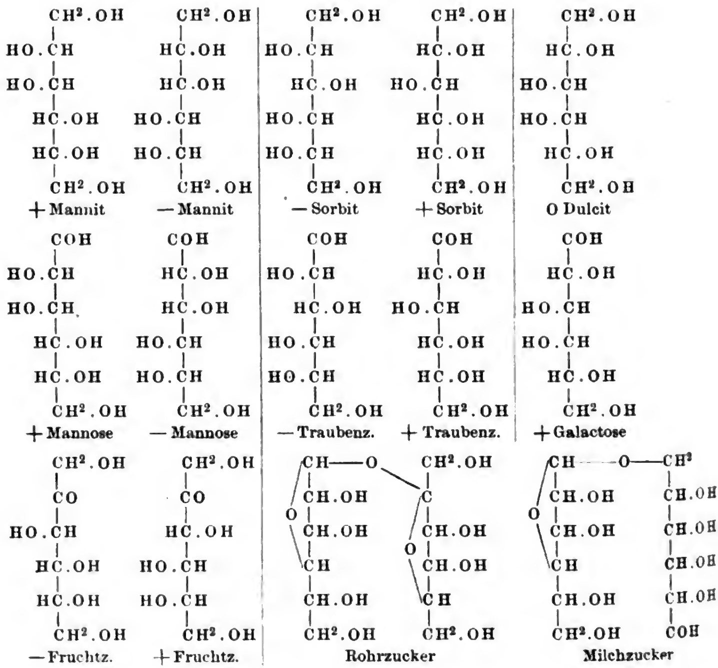
Mannoheptose: $C^7H^{14}O^7$, aus + Mannose dargestellt, bildet feine, rein süss schmeckende, bei 134° C. schmelzende Nadeln; stark rechtsdrehend. Mannooctose: $C^8H^{16}O^8$, ist ein schwach linksdrehender, rein süss schmeckender Syrup. Mannononose: $C^9H^{18}O^9$, bildet warzenförmige Krystallmassen; rechtsdrehend. Die Mannononose vergährt mit Bierhefe.

Im Nachstehenden mögen noch die Constitutionsformeln Platz finden, welche von Emil Fischer für die fünf- und sechsatomigen Alkohole und für die zu denselben in naher Beziehung stehenden Pentosen und wichtigsten Zuckerarten aufgestellt sind.

Pentite und Pentosen.



Hexite und Hexosen.

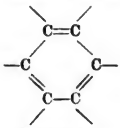


B. Organische Verbindungen mit geschlossenem Kohlenstoffringe.

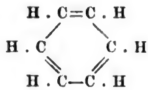
Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Mit dem Namen „aromatische Verbindungen" bezeichnet man eine grosse Classe organischer Körper, welche vom Benzol: C^6H^6, und seinen Homologen sich in einer ähnlichen Weise ableiten, wie die im Vorstehenden besprochenen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette von dem Sumpfgas: CH^4, und dessen Homologen. Alle aromatischen Verbindungen enthalten einen gemeinsamen, aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Kern, dessen einfachste Verbindung das Benzol: C^6H^6, bildet. Da mithin diese Verbindungen sämmtlich in naher Beziehung zu dem Benzol stehen, so pflegt man sie auch als Benzolabkömmlinge oder Benzolderivate zu bezeichnen. Der Name „aromatische Verbindungen" leitet sich von dem Umstande her, dass die zuerst bekannt gewordenen Vertreter dieser Verbindungsclasse aus aromatisch riechenden Oelen oder Harzen abgeschieden wurden.

Ueber die Constitution des in dem Benzol enthaltenen Kohlenstoffkerns, des Benzolkerns, sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Den bisher bekannt gewordenen Thatsachen entspricht am besten die zuerst von Kekulé im Jahre 1865 ausgesprochene Hypothese, nach welcher die sechs Kohlenstoffatome des Benzolkerns einen geschlossenen Ring bilden, dessen Einzelatome sich unter einander in abwechselnd einfacher und doppelter Bindung befinden:



Benzolkern



Benzol.

Jedes der Kohlenstoffatome des Benzolkerns muss somit noch eine freie Affinität besitzen, welche z. B. in dem Benzol je durch Wasserstoff gesättigt ist. Obige Structurformel des Benzols steht mit den meisten in Betracht kommenden Thatsachen in gutem Einklange (vergl. S. 875). Die wichtigsten, für dieselben sprechenden Thatsachen sind die folgenden.

1. Sie giebt zunächst eine einfache Erklärung für die grosse Beständigkeit, welche die aromatischen Verbindungen, im Vergleiche mit den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, bei der Einwirkung kräftig wirkender Agentien zeigen (vergl. unten).

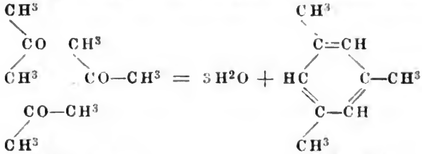
2. Sie veranschaulicht ferner die Bildung des Benzols aus 3 Mol. Acetylen, beim Leiten letzteren Gases durch ein rothglühendes Rohr:



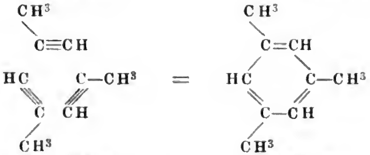
3 Mol. Acetylen — Benzol.

In ähnlicher Weise entsteht aus flüssigem Bromacetylen: CH≡CBr, schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch den Einfluss des Lichtes, das feste, symmetrische Tribrombenzol: $C^6H^3Br^3$, aus Acetylencarbonsäure: CH≡C.CO.OH, unter den gleichen Bedingungen, symmetrische Benzoltricarbonsäure: C^6H^3(CO.OH)^3, Trimesinsäure.

3. In derselben einfachen Weise findet durch obige Benzolformel die Bildung des Mesitylens (Trimethylbenzols) aus 3 Mol. Aceton, sowie aus 3 Mol. Allylen (durch Einwirkung von Schwefelsäure) eine einfache Erklärung:



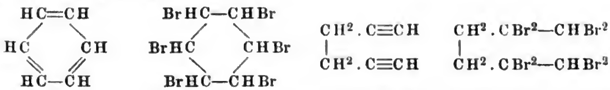
3 Mol. Aceton — Mesitylen



3 Mol. Allylen — Mesitylen.

4. Sie giebt eine einfache Erklärung für die vollständige Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols, welche bei dem Ersatze irgend eines dieser Wasserstoffatome durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe sich dadurch bemerkbar macht, dass stets nur ein und dasselbe Monosubstitutionsproduct entsteht (vergl. S. 874).

5. Sie veranschaulicht ferner die Verbindbarkeit des Benzols mit zwei, vier und sechs Atomen Wasserstoff oder Chlor oder Brom, welchen Elementen gegenüber sich das Benzol ähnlich verhält wie 3 Mol. einer Verbindung mit je einer doppelten Kohlenstoffbindung. Dass von dem Benzol nicht mehr als sechs Atome dieser Elemente durch Addition aufgenommen werden, spricht entschieden für eine ringförmige Bindungsweise der einzelnen Kohlenstoffatome, da eine Verbindung der Formel C^6H^6 mit offener Kohlenstoffkette acht Valenzen zur Anlagerung anderer Elemente disponibel haben muss, wie es das dem Benzol isomere Dipropargyl (siehe S. 133), welches acht Atome Brom zu addiren vermag, zeigt:



Benzol — Hexabrombenzol — Dipropargyl — Dipropargyloctobromid.

Während bei den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, besonders den Fettkörpern, die Zahl der Wasserstoffatome die der Kohlenstoffatome überwiegt, diese Verbindungen daher als wasserstoffreiche zu bezeichnen sind, tritt bei den aromatischen Verbindungen der Wasserstoffgehalt gegen den Gehalt an Kohlenstoff derartig zurück, dass dieselben als kohlenstoffreiche und relativ wasserstoffarme Körper erscheinen, z. B.:

C^6H^{14}	Hexan,	C^6H^6	Benzol,
C^7H^{16}	Heptan,	C^7H^8	Toluol,
$C^{10}H^{22}$	Decan,	$C^{10}H^8$	Naphtalin.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die aromatischen Verbindungen durch eine relativ grosse Beständigkeit aus, indem der in denselben enthaltene Benzolring nur schwierig durch Agentien zerstört wird*). Mit dieser Beständigkeit verbinden sie jedoch gleichzeitig auch eine grosse Reactionsfähigkeit, indem die Wasserstoffatome des Benzols und sämmtlicher Benzolderivate, die am Benzolkerne noch Wasserstoffatome enthalten, im Vergleiche mit den früher besprochenen organischen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, mit überraschender Leichtigkeit durch Halogene und durch Atomgruppen verschiedener Art ersetzt werden können.

Die Halogensubstitutionsproducte des Benzols und seiner Abkömmlinge enthalten die Halogenatome in ungleich festerer Bindung, als dies in den Halogensubstitutionsproducten der Ethane der Fall ist; wässerige Aetzalkalien greifen dieselben gar nicht, oder doch nur in sehr geringem Maasse an. Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die leichte Bildung von Nitroverbindungen (s. S. 564) bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, sowie die der Sulfonsäuren (s. S. 561) bei dem directen Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure, wogegen die Fettkörper unter den gleichen Bedingungen in wesentlich anderer Weise, meist tiefer greifend, zersetzt werden.

Durch Reduction dieser Nitroverbindungen entstehen aromatische Amidoverbindungen, welche sich von den entsprechenden Körpern der Fettkörperclasse, den Alkylaminen, in mehrfacher Beziehung wesentlich unterscheiden. Unter den Umwandlungsproducten der aromatischen Amidoverbindungen treten Körper auf, welche durch entsprechende Reactionen aus den Alkylaminen bisher nicht dargestellt werden konnten. Es sind dies besonders die sogenannten Azoverbindungen und die Diazoverbindungen. Erstere entstehen namentlich durch gemässigte Reduction der aromatischen Nitroverbindungen, letztere bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden Amidoverbindungen.

Die von den aromatischen Kohlenwasserstoffen direct sich ableitenden Hydroxylverbindungen — die Phenole — unterscheiden sich von

*) Verhältnissmässig leicht findet nur bei den Phenolen eine Aufspaltung des Benzolrings und eine hierdurch bedingte Umwandlung in Fettkörper statt, wenn dieselben in alkalischer Lösung der Einwirkung von Chlor ausgesetzt werden.

den Hydroxylderivaten der Fettkörperclasse — den Alkoholen — dadurch, dass sie den Charakter schwacher Säuren tragen, indem das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe leicht durch stark basische Metalle (K, Na, Ca, Ba) ersetzt werden kann, wenn letztere in Gestalt von Hydroxyden darauf einwirken. Die einatomigen, die Hydroxylgruppe: OH, nur einmal enthaltenden Phenole liefern ferner bei der Oxydation weder einen Aldehyd noch eine Säure, wie letzteres bei den einatomigen primären Alkoholen in charakteristischer Weise der Fall ist (s. S. 169).

Die Unterschiede zwischen den Substitutionsproducten der Benzolderivate und denen der Fettkörperclasse werden später bei der Besprechung der betreffenden Körperclassen eingehender erörtert werden.

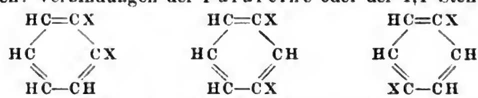
Wird in dem Benzol: C^6H^6, nur ein Atom Wasserstoff durch ein Element oder einen Atomcomplex ersetzt, so ist es bei der Gleichwerthigkeit der einzelnen Wasserstoffatome auch gleichgültig, welches davon substituirt wird. Für jede durch Substitution von nur einem Wasserstoffatome des Benzols entstehende Verbindung ist mithin nur je ein Repräsentant möglich und thatsächlich auch nur bekannt. Es giebt nur ein Monochlorbenzol: C^6H^5Cl, ein Nitrobenzol: $C^6H^5.NO^2$, ein Phenol: $C^6H^5.OH$, etc.

Werden zwei Wasserstoffatome des Benzols durch Elemente oder Atomgruppen vertreten, so können verschiedene Isomeriefälle eintreten, je nach der relativen Stellung, welche die beiden substituirenden Elemente oder Atomgruppen zu einander einnehmen. Es sind hierbei die folgenden drei Fälle möglich:

1. Die Substitution findet an benachbarten Kohlenstoffatomen statt; die hierdurch entstehenden Verbindungen werden als solche der Orthoreihe oder als solche der 1, 2-Stellung bezeichnet.

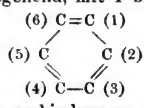
2. Zwischen den Substitutionsorten liegt noch eine CH-Gruppe dazwischen; die hierdurch entstehenden Verbindungen werden als solche der Metareihe oder als solche der 1, 3-Stellung bezeichnet.

3. Zwischen den Substitutionsorten liegen noch zwei CH-Gruppen dazwischen: Verbindungen der Parareihe oder der 1,4-Stellung:



(o-)Orthostellung (1, 2) (m-)Metastellung (1, 3) (p-)Parastellung (1, 4).

Bezeichnet man die sechs Kohlenstoffatome des Benzols, von irgend einer Substitutionsstelle ausgehend, mit 1 bis 6



so sind höchstens zwei Orthoverbindungen: 1, 2 und 1, 6, zwei Metaverbindungen: 1, 3 und 1, 5, und eine Paraverbindung: 1, 4, möglich.

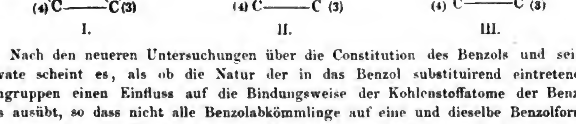
Da nun die Verbindungen 1, 2 und 1, 6*), sowie 1, 3 und 1, 5 in Folge der Gleichwerthigkeit der einzelnen Wasserstoffatome am Benzolkerne thatsächlich identisch sind, so sind unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolhypothese nur drei isomere Disubstitutionsproducte des Benzols denkbar. In der That kennt man von den meisten derselben auch drei, für keines aber mehr als drei Isomere.

Werden in dem Benzol drei oder mehrere Wasserstoffatome ersetzt, so muss man unterscheiden, ob die substituirenden Gruppen oder Elemente einander gleich oder von einander verschieden sind. Sind die drei Substituenten gleichartig, z. B. $C^6H^3Cl^3$; $C^6H^3(OH)^3$; $C^6H^3(CH^3)^3$ etc., so sind drei Isomere denkbar: a) 1, 2, 3 und 1, 6, 5 (beide identisch), b) die identischen Verbindungen 1, 3, 4; 1, 5, 4; 1, 6, 4; 1, 2, 4, und c) die Verbindung 1, 3, 5. Weit complicirter gestalten sich die Isomerieverhältnisse, wenn von den drei Substituenten nur zwei gleichartig sind, oder gar alle drei von einander verschieden sind.

Kommen vier Benzolwasserstoffatome zum Ersatz durch gleichartige Substituenten, so sind ebenso wie bei den Disubstitutionsproducten nur drei Isomerien möglich: 1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5 und 1, 2, 3, 5.

Für fünffach und sechsfach durch je gleiche Elemente oder Atomgruppen substituirte Benzole ist nur je eine Verbindung denkbar. Sind

*) Die Kekulé'sche Benzolformel giebt direct keinen vollen Aufschluss darüber, dass die Orthoverbindungen 1, 2 und 1, 6 identisch sind (wie dies thatsächlich der Fall ist) da im ersteren Falle die beiden benachbarten Kohlenstoffatome durch eine einfache, in dem letzteren durch eine doppelte Bindung vereinigt sind. Dieser Mangel der Kekulé'schen Formel würde in Wegfall kommen, wenn man annimmt, dass der Ort, an dem sich die einfachen und die doppelten Bindungen befinden, nicht immer derselbe ist, sondern dass die Bindungsweise zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen periodisch wechseln kann. Die Identität dieser beiden Orthoverbindungen wird dagegen unmittelbar durch die Claus'sche Diagonalformel (I), in welcher die Kohlenstoffatome 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 noch diagonal durch je eine Affinitätseinheit verbunden sind, durch die, in anderer Beziehung jedoch unzulängliche Ladenburg'sche Prismenformel (II), in der die Kohlenstoffatome 1 und 3, 4 und 6, 2 und 5 noch durch je eine Affinitätseinheit verbunden sind, und durch die Baeyer'sche centrische Formel (III), der die Annahme zu Grunde liegt, dass von jedem Kohlenstoffatome je eine Valenz nach dem Innern des Ringes gerichtet ist, und dass diese sechs, in einer Ebene liegenden Valenzen sich gegenseitig derartig paralysiren, dass sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen, zum Ausdruck gebracht:



I. II. III.

Nach den neueren Untersuchungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate scheint es, als ob die Natur der in das Benzol substituirend eintretenden Atomgruppen einen Einfluss auf die Bindungsweise der Kohlenstoffatome der Benzolkerns ausübt, so dass nicht alle Benzolabkömmlinge auf eine und dieselbe Benzolformel zurückzuführen sind. Für gewisse Benzolderivate dürfte daher nur die Kekulé'sche Formel, für andere die Claus'sche oder die Baeyer'sche Formel in Betracht kommen.

bei den Tetra-, Penta- und Hexasubstitutionsproducten des Benzols die Substituenten dagegen theilweise oder vollständig ungleichartig, so gestalten sich naturgemäss die Isomerieverhältnisse in ungleich complicirterer Weise.

Die Anzahl der möglichen Isomeren aromatischer Verbindungen wird noch beträchtlich erhöht, wenn Benzolwasserstoffatome z. B. durch Alkoholradicale ersetzt werden und in letzteren weitere Substitutionen erfolgen. So kennt man z. B. von den Monochlorsubstitutionsproducten des Methylbenzols: $C^5H^6.CH^3$, dem Toluol, nicht allein ein Ortho-, Meta- und Parachlortoluol: $C^6H^4Cl.CH^3$ (1, 2; 1, 3; 1, 4), welche sämmtlich das Chloratom direct am Benzolkerne enthalten, sondern auch noch eine Verbindung $C^6H^5.CH^2Cl$, in der das Chloratom in das als Seitenkette vorhandene Methyl: CH^3, eingetreten ist.

Die Bestimmung der relativen Stellung, welche die Substituenten in den mehrfachen Substitutionsproducten des Benzols zu einander einnehmen, ist nur bei verhältnissmässig wenigen mit Sicherheit ausführbar. Letzteres gilt namentlich für die Disubstitutionsproducte und einige der dreifach substituirten Benzole. Da es bis jetzt keine einfachen qualitativen Reactionen giebt, welche ermöglichten z. B. die Ortho-, Meta- und Paradisubstitutionsproducte des Benzols qualitativ von einander zu unterscheiden, so ist man in den meisten Fällen genöthigt, durch möglichst glatte Processe die zu charakterisirende Verbindung in eine solche überzuführen, deren Constitution sicher festgestellt ist. Als am sichersten festgestellt nimmt man gewöhnlich die Constitution der drei Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^4(CO.OH)^2$, der Phtalsäuren, an, von denen man die gewöhnliche Phtalsäure als eine Ortho- (1, 2), die Isophtalsäure als eine Meta- (1, 3) und die Terephtalsäure als eine Paraverbindung (1, 4) betrachtet. Gelingt es nun auf einfache, moleculare Umlagerungen ausschliessende Weise ein Disubstitutionsproduct in eine dieser drei Säuren überzuführen, so betrachtet man die betreffende Verbindung als zu derselben Reihe gehörig.

Für die Orthostellung der beiden Carboxylgruppen in der gewöhnlichen Phtalsäure spricht besonders unter anderem die leichte Bildungsweise aus dem Naphtalin, dessen Constitution mit hoher Wahrscheinlichkeit eine solche ist (siehe dort), dass die durch Oxydation daraus entstehende Dicarbonsäure die beiden Carboxylgruppen nur in der Ortho- (1, 2) Stellung enthalten kann. Für die benachbarte Stellung der beiden CO.OH-Gruppen in der Ortho-Phtalsäure spricht auch die leichte Ueberführbarkeit derselben in ihr Anhydrid. Iso- und Terephtalsäure liefern keine Anhydride.

Die Metastellung der Carboxylgruppen in der Isophtalsäure ergiebt sich mit Wahrscheinlichkeit aus ihrer Darstellbarkeit aus dem Trimethylbenzol: $C^6H^3(CH^3)^3$, dem Mesitylen. In letzterer Verbindung haben, wie aus ihrer Bildungsweise aus dem Aceton (siehe S. 872) und aus dem Allylen, sowie aus ihren Substitutionsproducten hervorgeht, die drei Methylgruppen eine symmetrische Stellung (1, 3, 5) zu einander. Oxydirt man das Mesitylen, so entsteht Mesitylensäure: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\CO.OH\end{cases}$, die ihrerseits bei der Destillation mit

Aetzkalk das als Isoxylol bezeichnete Dimethylbenzol: $C^6H^4(CH^3)^2$, liefert. Nach der symmetrischen (1, 3, 5) Formel des Mesitylens kann jedoch den Methylgruppen des Isoxylols nur die Metastellung (1, 3) zukommen, die mithin auch den beiden Carboxylgruppen der aus dem Isoxylol durch Oxydation entstehenden Isophtalsäure zukommen muss.

Für die dritte der Phtalsäuren, die Terephtalsäure, bleibt nach obigen Erörterungen nur die Para- (1, 4) Stellung übrig.

Ausser den Phtalsäuren pflegt man noch folgende Verbindungen als sichere Repräsentanten der drei isomeren Reihen der Benzoldisubstitutionsproducte zu betrachten und sie in ähnlicher Weise wie die Phtalsäuren zu Ortsbestimmungen am Benzolkerne zu benutzen:

	Ortho- (1, 2) Reihe.	Meta- (1, 3) Reihe.	Para- (1, 4) Reihe.
$C^6H^4(CO.OH)^2$	Phtalsäure,	Isophtalsäure,	Terephtalsäure,
$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	Salicylsäure,	Oxybenzoësäure,	Paraoxybenzoësäure,
$C^6H^4(OH)^2$	Brenzcatechin,	Resorcin,	Hydrochinon,
$C^6H^4(CH^3)^2$	Orthoxylol,	Isoxylol,	Paraxylol.

1. Benzolderivate mit einem Benzolkerne.

a) Kohlenwasserstoffe.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einem Benzolkerne, das Benzol und seine Homologen, finden sich neben solchen mit zwei und mehr Benzolkernen grösstentheils fertig gebildet vor in dem bei der Leuchtgasfabrikation und der Hüttencokedarstellung aus Steinkohlen als Nebenproduct resultirenden Steinkohlentheere.

Benzol: C^6H^6.

Moleculargewicht: 78.

(In 100 Thln., C: 92,31; H: 7,69.)

Syn.: *Benzolum*, Phenylwasserstoff, Steinkohlenbenzin.

Geschichtliches. Das Benzol wurde im Jahre 1825 von Faraday im comprimirten Oelgase entdeckt und als *Bicarburet of hydrogen* bezeichnet. Mitscherlich erhielt es durch trockene Destillation von Benzoësäure und Aetzkalk; er bezeichnete dasselbe als „Benzin" und gab ihm die Formel C^6H^6. Der Name Benzin ist alsdann von Liebig in den gegenwärtig allgemein gebräuchlichen „Benzol" verwandelt worden. Die Auffindung des Benzols im Steinkohlentheer ist besonders das Verdienst von Leigh (1842), von A. W. Hofmann (1845) und von Mansfield (1847).

Vorkommen. Das Benzol kommt vor im Leuchtgase, in dem Steinkohlentheer (0,6 bis 0,8 Proc.), in dem Erdöle von Burmah, dem sogenannten Rangoontheer, sowie in einigen anderen Erdölen. Es tritt ferner auf unter den flüssigen Producten der trockenen Destillation zahlreicher, kohlenstoffreicher organischer Verbindungen. Nach F. Lüdy sind in der Sumatrabenzoë Spuren von Benzol enthalten.

Synthetisch entsteht das Benzol, neben anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, aus dem Acetylen, wenn letzteres durch Glasröhren geleitet wird, die bis zur Erweichungstemperatur des Glases erhitzt werden:

$$3\,C^2H^2 = C^6H^6.$$

Darstellung. Chemisch rein gewinnt man das Benzol durch trockene Destillation eines innigen Gemenges aus 1 Thl. Benzoësäure und 3 Thln. Calciumhydroxyd:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5{-}CO.OH} + Ca(OH)^2 = \underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + CaCO^3 + H^2O.$$

Das mit etwas Kalilauge gewaschene Destillat ist, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, durch Rectification zu reinigen.

Das im Handel befindliche Benzol wird fast ausschliesslich aus dem Steinkohlentheer gewonnen, in welchem es sich mit mehreren seiner Homologen, mit festen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Anilin- und Pyridinbasen etc. findet. Um einzelne der zahlreichen Körper zu gewinnen, die in dem Steinkohlentheer (s. S. 128) enthalten sind, wird derselbe in grossen, eisernen, cylindrischen Kesseln der Destillation unterworfen und werden dabei die übergehenden Producte nach ihren Siedepunkten und ihren specifischen Gewichten gesondert. Das Destillat wird gewöhnlich zunächst in drei Hauptfractionen zerlegt:

I. Leichtes Steinkohlentheeröl, bis etwa 160° C. übergehend, ist leichter als Wasser; es enthält besonders das Benzol: C^6H^6, und dessen Homologe: Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Xylole: $C^6H^4(CH^3)^2$, Trimethylbenzole: $C^6H^3(CH^3)^3$, Cymol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$, Thiophen: C^4H^4S, und seine Homologen etc.

II. Schweres Steinkohlentheeröl, zwischen 160 und 300° siedend, ist specifisch schwerer als Wasser; es enthält besonders Phenol: $C^6H^5.OH$, Kresole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Phlorole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$, Cumaron: C^8H^6O, Anilin: $C^6H^5.NH^2$, Pyridinbasen: $C^nH^{2n-5}N$, Chinolinbasen: $C^nH^{2n-11}N$, Styrol: C^8H^8, Inden: C^9H^8, Naphtalin: $C^{10}H^8$, etc.

Das schwere Steinkohlentheeröl wird meist durch Fractionirung noch in Carbolöl (Mittelöl) von 160 bis 230° C., Schweröl von 230 bis 270° C. und Anthracenöl über 270° C. zerlegt.

III. Feste Kohlenwasserstoffe, zwischen 300 und 400° C. siedend, vorwiegend enthaltend: Naphtalin: $C^{10}H^8$, Acenaphten: $C^{12}H^{10}$, Fluoren: $C^{13}H^{10}$, Anthracen: $C^{14}H^{10}$, Phenanthren: $C^{14}H^{10}$, Pyren: $C^{16}H^{10}$, Chrysen: $C^{18}H^{12}$, etc.

Der 50 bis 60 Proc. betragende Destillationsrückstand, der sich zu $^1/_3$ aus graphitartigem Kohlenstoff zusammensetzt, dient zur Darstellung von Steinkohlenpech und von Asphalt.

Um das Benzol aus dem leichten Steinkohlentheeröl zu gewinnen, behandelt man letzteres zur Entfernung beigemengter Basen, Phenole etc. nach einander mit etwa 5 Proc. concentrirter Schwefelsäure*), 1 bis 2 Proc. starker

*) Die Schwefelsäure nimmt neben anderen Producten auch das in dem Rohbenzol enthaltene Thiophen: C^4H^4S, auf. Durch Verdünnen mit dem zwei- oder dreifachen Volum Wasser und Destilliren im Dampfstrome kann das Thiophen hieraus gewonnen werden. Auch durch Neutralisation obiger, zuvor mit Wasser verdünnter Schwefelsäure mit Bleicarbonat und Destillation des hierdurch gebildeten thiophensulfosauren Bleis mit Chlorammonium lässt sich das Thiophen isoliren. Künstlich wird es er-

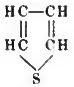
Natronlauge und wäscht es schliesslich mit Wasser. Das so gereinigte Product wird in den Coupier'schen Apparaten, welche nach einem ähnlichen Principe eingerichtet sind, wie die zur Alkoholrectification dienenden Colonnenapparate, einer wiederholten fractionirten Destillation unterworfen. Das hierbei zwischen 80 und 90° C. Uebergehende, welches hauptsächlich aus einem Gemische von Benzol mit Toluol besteht, wird hierauf durch starke Abkühlung zur Krystallisation gebracht und das flüssig bleibende Toluol durch Absaugen und Abpressen von den ausgeschiedenen Benzolkrystallen getrennt. Durch eventuelle Wiederholung dieser Operation mit den wieder geschmolzenen Benzolkrystallen lassen sich dieselben in nahezu vollständiger Reinheit erhalten.

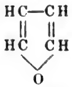
Eigenschaften. Das Benzol ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, leicht bewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit, welche entzündet mit leuchtender, stark russender Flamme verbrennt. Es siedet

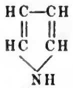
---

halten durch Leiten von Aethylen, Leuchtgas oder Ligroïndampf über erhitzten Schwefelkies, sowie durch trockene Destillation eines Gemisches gleicher Theile Natriumsuccinat und P^2S^3.

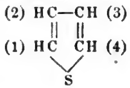
Farblose, in Wasser unlösliche, bei 84° C. siedende, benzolartig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,062 bei 23° C. Mit Schwefelsäure und wenig Isatin gemischt, liefert es eine intensiv blaue Färbung (vergl. S. 94). Da das käufliche Steinkohlenbenzol gewöhnlich noch kleine Mengen von Thiophen enthält, so liefert auch dieses die gleiche Blaufärbung. In seinen Abkömmlingen, sowie in dem Verhalten gegen Agentien zeigt das Thiophen grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol. In seiner Constitution stellt es sich dem Pyrrol: $C^4H^4.NH$ (s. dort), und dem Furfuran: C^4H^4O, einem im Fichtenholztheer enthaltenen, auch durch Destillation von brenzschleimsaurem Baryum mit Natronkalk darstellbaren, bei 32° C. siedenden Körper, zur Seite:

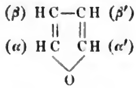

Thiophen


Furfuran


Pyrrol.

Zur Unterscheidung der von dem Thiophen, Furfuran und Pyrrol sich ableitenden isomeren Derivate bezeichnet man die substituirbaren Wasserstoffatome, bezüglich die jenen entsprechenden Kohlenstoffatome mit 1, 2, 3, 4 oder mit α, α', β, β':





Die Stellungen 1 und 4 oder α und α', sowie 2 und 3 oder β und β' sind gleichwerthig.

Von den Thiophenderivaten sind das thiophensulfosaure Natrium: $C^4H^3S—SO^3Na$, ein in weissen Blättchen krystallisirendes Salz von schwachem, unangenehmen Geruche, und das Thiophendijodid: $C^4H^2J^2S$, arzneilich empfohlen worden. Letztere Verbindung entsteht durch Einwirkung von Jod (4 Atome) und gelbem Quecksilberoxyd (1 Mol.) auf Thiophen; farblose, eigenartig riechende, bei 40,5° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Aether und heissem Alkohol sind.

Als Abkömmlinge des Furfurans oder Furans sind das Furfurol: $C^4H^3O—COH$ (α-Furol), siehe S. 852, die Brenzschleimsäure: $C^4H^3O—CO.OH$ (α-Furfurancarbonsäure), siehe S. 533, das Methylfurfuran: $C^4H^3O.CH^3$, und das Dimethylfurfuran: $C^4H^2O(CH^3)^2$, siehe S. 853, anzusehen.

bei 80,5° und erstarrt gegen 0° zu grossen rhombischen Krystallblättern, die gegen + 5° C. schmelzen. Sein specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 0,8841. Die Dampfdichte wurde als 2,675 ermittelt. In Wasser ist es unlöslich, dagegen mischt es sich mit absolutem Alkohol, Aether, Methylalkohol, Aceton etc. Phosphor und Schwefel sind in Benzol etwas löslich; in noch reichlicherer Menge werden gelöst Jod, Fette, Harze, ätherische Oele, verschiedene Alkaloide etc.

Mit Pikrinsäure verbindet sich das Benzol zu einer in hellgelben, glänzenden Krystallen sich abscheidenden Verbindung: $C^6H^6 + C^6H^2(NO^2)^3 . OH$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280° C. wird das Benzol in Hexahydrobenzol: C^6H^{12}, eine bei 69° C. siedende farblose Flüssigkeit, verwandelt. Letztere Verbindung findet sich neben Hexahydrotoluol: C^7H^{14} (Siedep. 97° C.), Hexahydroxylol: C^8H^{16} (Siedep. 116 bis 120°), und anderen Kohlenwasserstoffen im kaukasischen Petroleum und in anderen Petroleumsorten (s. dort). Durch oxydirende Agentien wird das Benzol nur wenig angegriffen; Kaliumpermanganat erzeugt neben anderen Producten Oxalsäure; Braunstein und Schwefelsäure bilden etwas Benzoësäure, Phtalsäure, Ameisensäure etc.; Ozon und Wasserstoffsuperoxyd erzeugen eine geringe Menge von Phenol: $C^6H^5 . OH$. Letztere Verbindung entsteht auch in kleiner Menge aus dem Benzol beim Schütteln desselben mit Natriumhydroxyd und Luft.

Mit Kalium und mit Natrium verbindet sich das Benzol, unter Entwickelung von Wasserstoff, erst bei 240 bis 250° C. zu schwarzen, explosiven Körpern. Durch stark glühende Röhren geleitet, geht es zum Theil in Diphenyl: $C^6H^5 . C^6H^5$, und in andere Kohlenwasserstoffe über.

Von den Producten, die bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure aus dem Benzol gebildet werden, wird später die Rede sein. Ueber die Erkennung des Benzols und seine Unterscheidung von dem Petroleumbenzin siehe S. 93.

Anwendung. Das Benzol dient im Vereine mit dem Toluol als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Anilinfarbstoffe und anderer aromatischer Verbindungen. Es findet ferner Verwendung als Lösungsmittel für zahlreiche organische Körper.

Homologe des Benzols.
(Alkylbenzole.)

Werden in dem Benzol ein oder mehrere Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt, so entstehen Homologe des Benzols, welche bezüglich ihrer Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit letzterem zeigen, in gewisser Beziehung sich jedoch auch den Ethanen anreihen, z. B.:

$C^6H^5 . CH^3$	$C^6H^4(CH^3)^2$	$C^6H^5 . C^2H^5$	$C^6H^3(CH^3)^3$
Methylbenzol	Dimethylbenzol	Aethylbenzol	Trimethylbenzol.

Von diesen Homologen des Benzols, welche sich grösstentheils im Steinkohlentheer vorfinden, existiren zahlreiche Isomere; die Ursache hiervon ist einestheils zu suchen in einer Isomerie der substituirenden Alkoholradicale, z. B.: $C^6H^4(CH^3)^2$ und $C^6H^5 . C^2H^5$, anderentheils bei den Di- und Trialkylbenzolen in der relativen Stellung der Substituenten am Benzolkerne, z. B.: Ortho- (1, 2), Meta- (1, 3) und Para- (1, 4) Dimethylbenzol: $C^6H^4(CH^3)^2$.

Zur künstlichen Darstellung der Homologen des Benzols dienen besonders folgende allgemeine Bildungsweisen:

Die **Monoalkylbenzole** lassen sich ohne Ausnahme darstellen: 1. indem man zu einer Lösung von Brombenzol und der Jod- oder Bromverbindungen des in den Benzolkern einzuführenden einatomigen Alkoholradicals (Alkyls) in wasserfreiem Aether, allmälig dünne Scheiben von Natrium einträgt und schliesslich das Gemisch erwärmt, z. B.:

$$\underset{\text{Brombenzol}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Brommethyl}}{CH^3Br} + 2\,Na = 2\,NaBr + \underset{\text{Methylbenzol}}{C^6H^5 . CH^3}$$

$$\underset{\text{Brombenzol}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} + 2\,Na = NaBr + NaJ + \underset{\text{Aethylbenzol.}}{C^6H^5 . C^2H^5}$$

2. Durch trockene Destillation eines Gemisches von alkylsubstituirten Benzoësäuren mit Aetzkalk, z. B.:

$$\underset{\text{Methylbenzoësäure}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}} + CaO = CaCO^3 + \underset{\text{Methylbenzol.}}{C^6H^5 . CH^3}$$

Die **Dialkylbenzole** lassen sich aus den Monobromsubstitutionsproducten der Monoalkylbenzole oder aus Dibrombenzol in derselben Weise darstellen wie die Monoalkylbenzole aus Monobrombenzol, z. B.:

$$\underset{\text{Brommethylbenzol}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\Br\end{cases}} + \underset{\text{Brommethyl}}{CH^3Br} + 2\,Na = 2\,NaBr + \underset{\text{Dimethylbenzol}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}}$$

$$\underset{\text{Dibrombenzol}}{C^6H^4Br^2} + \underset{\text{Bromäthyl}}{2\,C^2H^5Br} + 4\,Na = 4\,NaBr + \underset{\text{Diäthylbenzol.}}{C^6H^4(C^2H^5)^2}$$

In analoger Weise sind auch die **Tri-** und **Tetraalkylbenzole** darstellbar. Die Einführung eines oder mehrerer Alkoholradicale in den Benzolkern gelingt auch beim Kochen von Benzol mit Alkylhaloiden bei Gegenwart von etwas Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid. Vermuthlich entstehen hierbei zunächst metallhaltige Verbindungen des Benzols, vielleicht $C^6H^5 . Al^2Cl^5$ und $C^6H^5 . ZnCl$, die alsdann ihrerseits auf die Alkylhaloide einwirken, z. B.:

$$C^6H^5 . Al^2Cl^5 + C^2H^5Cl = C^6H^5 . C^2H^5 + Al^2Cl^6.$$

Meist bleibt hierbei die Substitution bei dem Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Alkyl nicht stehen, sondern es findet gleichzeitig auch die Bildung von zwei- und mehrfach substituirten Benzolen statt.

Auch Alkohole vermögen bisweilen beim Erhitzen mit Benzol und Chlorzink auf 270 bis 300° C. alkylirte Benzole zu bilden, z. B.:

$$C^6H^6 + C^4H^9 . OH = C^6H^5 . C^4H^9 + H^2O.$$

Die Alkylbenzole bilden, mit Ausnahme weniger fester Körper, farblose, leicht bewegliche, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten von eigenartigem Geruch. In Wasser sind sie unlöslich, löslich dagegen in absolutem Alkohol und in Aether.

Die **Monoalkylbenzole** liefern bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäurelösung **sämmtlich** Benzoësäure: $C^6H^5-CO.OH$, indem die von dem betreffenden Alkoholradical gebildete Seitenkette, gleichgültig ob dieselbe ein oder mehrere Kohlenstoffatome enthält, in Carboxyl: $CO.OH$, verwandelt wird, z. B.:

$$\underset{\text{Methylbenzol}}{C^6H^5 . CH^3} + 3\,O = H^2O + \underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5-CO . OH}$$

$$C^6H^5 . C^3H^7 + 9O = 3H^2O + 2CO^2 + C^6H^5—CO . OH$$

Propylbenzol Benzoësäure.

Tritt somit Benzoësäure als Oxydationsproduct eines Alkylbenzols auf, so wird hierdurch der Beweis geliefert, dass in demselben nur eine Seitenkette vorhanden ist.

Die Dialkylbenzole werden durch verdünnte Salpetersäure zunächst zu Alkylbenzoësäuren oxydirt, wogegen Chromsäure und andere energische Oxydationsmittel aus den Meta- (1, 3) Verbindungen Isophtalsäure, aus den Para- (1, 4) Verbindungen Terephtalsäure erzeugen, während die Ortho- (1, 2) Verbindungen zunächst Ortho- (1, 2) Phtalsäure bilden, die jedoch allmälig bei weiterer Oxydation meist vollständig zerstört wird, z. B.:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + 3O = H^2O + C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO . OH\end{cases}$$

Dimethylbenzol Methylbenzoësäure

$$C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases} + 12O = 4H^2O + 2CO^2 + C^6H^4\begin{cases}CO . OH\\CO . OH\end{cases}$$

Diäthylbenzol Phtalsäure.

Die Trialkylbenzole liefern bei der Oxydation zunächst Dialkylbenzoësäuren, bei weiterer Oxydation Alkylphtalsäuren und schliesslich Benzoltricarbonsäuren. Es lässt sich mithin auch bei den Di- und Trialkylbenzolen von der Natur der Oxydationsproducte ein Rückschluss ziehen auf die Anzahl der im Benzolkern befindlichen Seitenketten.

Von den Homologen des Benzols sind bekannt die Kohlenwasserstoffe:

C^7H^8
C^8H^{10}
C^9H^{12}
$C^{10}H^{14}$
$C^{11}H^{16}$
$C^{12}H^{18}$
etc.

Kohlenwasserstoff C^7H^8.

Von der Formel C^7H^8 existirt nur ein Kohlenwasserstoff, das Methylbenzol oder Toluol: $C^6H^5 . CH^3$.

Toluol: $C^6H^5 . CH^3$ (Methylbenzol), findet sich im Steinkohlentheer, im animalischen Theer und im Steinöl von Burmah in Hinterindien und von Galizien. Es entsteht bei der trockenen Destillation des Tolubalsams, des Drachenblutes, des Holzes etc.; bei der Destillation der Toluylsäure: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO . OH\end{cases}$, mit Aetzkalk, sowie bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Brombenzol und Brommethyl (s. oben). Dargestellt wird es gewöhnlich durch wiederholte Fractionirung des leichten Steinkohlentheeröls. Letzteres Toluol enthält kleine Mengen des dem Thiophen sehr ähnlichen Methylthiophens: $C^4H^3(CH^3)S$ (Thiotolen), welches bei 113° C. siedet.

Das Toluol ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Benzol sehr ähnliche Flüssigkeit von 0,872 specif. Gewicht bei 15°, welche bei 110° siedet. Es erstarrt noch nicht bei — 20° C. Bei der Oxydation liefert es Benzoësäure, bei der Reduction durch Jodwasserstoff (bei 280° C.) Hexahydrotoluol: C^7H^{14}. Letzteres findet sich im kaukasischen und galizischen Steinöl als eine farblose, gegen 97° C. siedende Flüssigkeit.

Kohlenwasserstoffe C^8H^{10}.

Von den Kohlenwasserstoffen: C^8H^{10}, existiren vier Isomere, nämlich drei Dimethylbenzole: $C^6H^4(CH^3)^2$, und ein Aethylbenzol: $C^6H^5 . C^2H^5$.

Die drei isomeren Dimethylbenzole oder Xylole finden sich in dem bei 136 bis 140° C. siedenden Antheile des Steinkohlentheeröls (Orthoxylol 10 Proc., Metaxylol 70 Proc. und Paraxylol 20 Proc.), sowie in dem Erdöl von Burmah.

Wegen der geringen Unterschiede in den Siedepunkten sind die drei Xylole aus dem Steinkohlentheeröl nicht durch fractionirte Destillation rein darstellbar. Zu ihrer Reindarstellung dienen die im Vorstehenden angegebenen allgemeinen Bildungsweisen. Das Ortho- (1, 2) Xylol siedet bei 141 bis 142° C.; das Iso- oder Meta- (1, 3) Xylol bei 139° C. und das Para- (1, 4) Xylol bei 138° C. Letztere Verbindung erstarrt in der Kälte zu monoklinen, bei + 15° C. schmelzenden Tafeln.

Aethylbenzol: $C^6H^5 . C^2H^5$, ist im animalischen Theer enthalten; künstlich wird es aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium als eine farblose, bei 136° C. siedende Flüssigkeit dargestellt.

Kohlenwasserstoffe C^9H^{12}.

Von der Formel C^9H^{12} existiren acht Isomere:

$C^6H^3(CH^3)^3$	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$	$C^6H^5 . C^3H^7$
Trimethylbenzole (3 Isomere)	Methyl-Aethylbenzole (3 Isomere)	Propylbenzole (2 Isomere).

Mesitylen: $C^6H^3(CH^3)^3$, symmetrisches (1, 3, 5) Trimethylbenzol, findet sich im Steinkohlentheeröl. Es wird gebildet bei der Destillation gleicher Volume Aceton und concentrirter Schwefelsäure (s. S. 311 und S. 872), sowie einer Lösung von Allylen in Schwefelsäure. Dasselbe ist eine farblose, bei 165° C. siedende Flüssigkeit.

Pseudocumol: $C^6H^3(CH^3)^3$, unsymmetrisches (1, 3, 4) Trimethylbenzol, kommt ebenfalls im Steinkohlentheeröl vor. Es siedet bei 169° C.

Das dritte Trimethylbenzol: $C^6H^3(CH^3)^3$ (1, 2, 3), wird durch Destillation des Calciumsalzes der Isodurylsäure erhalten. Es siedet bei 175° C.

Die Methyl-Aethylbenzole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$, sind nur durch Synthese darstellbar. Die Meta- (1, 3) Verbindung siedet gegen 159° C.; die Para- (1, 4) Verbindung bei 161 bis 162° C.; die Orthoverbindung (1, 2) bei 158 bis 159° C.

Das Normal-Propylbenzol: $C^6H^5 . C^3H^7$, synthetisch aus Brombenzol, Propylbromid und Natrium dargestellt, siedet bei 157° C. Das Isopropylbenzol: $C^6H^5 . C^3H^7$, gewöhnlich Cumol genannt, findet sich im amerikanischen Petroleum (0,2 Proc.); es wird als eine bei 152° C. siedende Flüssigkeit erhalten bei der Destillation von Cuminsäure mit Aetzkalk, sowie bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Isopropyljodid.

Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{14}$.

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffen $C^{10}H^{14}$ seien folgende erwähnt:

Durol: $C^6H^2(CH^3)^4$ (1, 2, 4, 5), Tetramethylbenzol, ist ein krystallinischer, im Steinkohlentheer vorkommender, bei 80° C. schmelzender Körper. Ein hiermit isomeres, flüssiges Tetramethylbenzol (1, 2, 3, 5), Isodurol, siedet bei 195°; ein zweites, ebenfalls flüssiges Tetramethylbenzol (1, 2, 3, 4), Prehnitol, siedet bei 204°.

Aethyl-Dimethylbenzol: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$ (1, 3, 5), siedet bei 185°; Diäthylbenzol: $C^6H^4(C^2H^5)^2$ (1, 4), bei 182° C.

Ortho-Methyl-Normal-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 2), siedet bei 181 bis 182° C.; Meta-Methyl-Normal-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 3), bei 176 bis 177,5° C. Para-Methyl-Normal-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 4), bei 183 bis 184° C.

Para-Methyl-Iso-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 4) *).

Syn.: Para-Cymol, Cymen, Thymylwasserstoff, Isopropyltoluol.

Das Para-Cymol, gewöhnlich schlechtweg Cymol genannt, findet sich in einigen ätherischen Oelen, z. B. im römischen Kümmelöle (Oel von *Cuminum cyminum*), in dem Oel der Samen von *Cicuta virosa*, von *Thymus vulgaris*, von *Ptychotis ajowan*, von *Eucalyptus globulus*, von *Myristica moschata*, im Wurmsamenöl, im Quendelöl etc.

Es wird gebildet bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid oder von Phosphorpentachlorid und alsdann von Natriumamalgam auf Thymol und auf Carvacrol; durch Destillation von 2 Thln. Campher (oder den damit isomeren Bestandtheilen des Wurmsamen- und Wermuthöls) mit 1 Thl. Phosphorpentasulfid, oder auch von Campher mit Chlorzink oder mit Phosphorsäureanhydrid; durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder von Jod auf Terpentinöl und auf andere Terpene; durch Kochen von Cuminol: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\COH\end{cases}$, mit Zinkstaub; durch Erhitzen von Parabromtoluol: $C^6H^4Br.CH^3$, und Normal-Propylbromid mit Natrium — hierbei findet eine Umlagerung von Normalpropyl zu Isopropyl statt — etc.

Das Cymol bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,8678 bei 12° C. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht es in Paratoluylsäure und Terephtalsäure über. Concentrirte Schwefelsäure führt es beim Erwärmen in eine Cymolsulfosäure: $C^{10}H^{13}.SO^3H$, über, deren Baryumsalz: $(C^{10}H^{13}.SO^3)^2Ba + 3H^2O$, in glänzenden, schwer löslichen Blättchen krystallisirt. Die Derivate des Para-Cymols erleiden insofern häufig moleculare Umlagerungen, als die Isopropylgruppe in Normalpropyl und letzteres wieder in Isopropyl umgewandelt wird.

Das Meta-Methyl-Isopropylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 3), findet sich als eine bei 174 bis 175° C. siedende Flüssigkeit in den Producten der trockenen Destillation des Fichtenharzes.

Normal-Butylbenzol: $C^6H^5.C^4H^9$, siedet bei 180° C.; Isobutylbenzol: $C^6H^5.C^4H^9$, bei 171° C. Sie entstehen durch Einwirkung von Natrium auf C^6H^5Br und Butyl-, bezüglich Isobutylbromid.

*) Früher als Para-Methyl-Normal-Propylbenzol betrachtet.

Die Kohlenwasserstoffe $C^{11}H^{16}$ und $C^{12}H^{18}$ sind bis jetzt wenig untersucht. Pentamethylbenzol: $C^6H(CH^3)^5$, schmilzt bei 52° C., Hexamethylbenzol: $C^6(CH^3)^6$, bei 166° C. Beide entstehen durch Einwirkung von Al^2Cl^6 auf $C^6H^5.CH^3$ und CH^3Cl. Hexäthylbenzol: $C^6(C^2H^5)^6$, bildet monokline, bei 129° C. schmelzende Prismen.

b) Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen.

Sowohl in dem Benzol, als auch in seinen Homologen können durch directe Einwirkung von Chlor oder Brom ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogenatome ersetzt werden. Die substituirende Einwirkung des Chlors wird wesentlich gefördert durch die Gegenwart von etwas Jod, Eisenchlorid oder von Molybdänpentachlorid. Letztere Körper dienen als Ueberträger des Chlors, indem sie sich damit zu Verbindungen vereinigen, welche sehr leicht einen Theil ihres Chlorgehaltes wieder abgeben. Jodsubstitutionsproducte des Benzols entstehen nur dann durch directe Einwirkung, wenn Benzol mit Jod und etwas Eisenchlorid oder mit Jod und Jodsäure erhitzt wird:

$$5C^6H^6 + 4J + HJO^3 = 5C^6H^5J + 3H^2O.$$

Die Halogensubstitutionsproducte des Benzols, ebenso wie die seiner Homologen, in denen Wasserstoffatome am Benzolkern durch Halogen ersetzt sind, zeichnen sich durch eine grosse Beständigkeit gegen Kalilauge und Silberoxyd aus, indem selbst in der Kochhitze durch letztere Verbindungen kein Austausch der Halogenatome gegen OH bewirkt wird — Unterschied von den Halogensubstitutionsproducten der Ethane —. Dieser Austausch findet dagegen leicht durch Schmelzen mit Kalihydrat statt.

Wirken Chlor und Brom auf Alkylbenzole ein, so findet in der Kälte nur eine Substitution am Benzolkerne statt, wogegen in der Wärme (bei Siedetemperatur des betreffenden Kohlenwasserstoffs) nur eine Substitution in der Seitenkette bewirkt wird, z. B.:

(kalt) $$C^6H^5.CH^3 + 2Cl = C^6H^4Cl.CH^3 + HCl$$
(heiss) $$C^6H^5.CH^3 + 2Cl = C^6H^5.CH^2Cl + HCl.$$

Die in der Seitenkette eingetretenen Halogenatome zeigen gegen Kalilauge das gleiche Verhalten wie die halogenisirten Fettkörper, d. h. sie werden hierdurch direct gegen OH ausgetauscht, z. B.:

$$C^6H^5.CH^2Cl + KOH = C^6H^5.CH^2.OH + KCl.$$

Zur Darstellung von Halogenderivaten des Benzols und seiner Homologen dienen ferner folgende allgemeine Bildungsweisen:

1. Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Hydroxylverbindungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe, die Phenole, z. B.:

$$C^6H^5.OH + PCl^5 = C^6H^5Cl + POCl^3 + HCl$$
$$C^6H^4Cl.OH + PCl^5 = C^6H^4Cl^2 + POCl^3 + HCl.$$

2. Destillation der Platindoppelchloride oder der Platindoppelbromide der Diazoverbindungen (siehe dort) mit Soda, z. B.:

$$(C^6H^5N^2)^2PtCl^6 = 2C^6H^5Cl + Pt + 4N + 4Cl.$$
Diazobenzolplatinchlorid — Chlorbenzol

Die Jodsubstitutionsproducte entstehen bereits beim Kochen der schwefelsauren Salze der Diazoverbindungen mit Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium, z. B.:

$$C^6H^5 . N^2 . HSO^4 + HJ = N^2 + H^2SO^4 + C^6H^5J$$

Schwefelsaures Diazobenzol — Jodbenzol.

Beim Kochen mit Kupferchlorür, bezüglich Kupferbromür werden die Diazoverbindungen in die entsprechenden Chlor-, bezüglich Bromsubstitutionsproducte verwandelt.

In ähnlicher Weise liefern die halogensubstituirten Diazoverbindungen Dihalogensubstitutionsproducte, z. B. Diazochlorbenzol: $C^6H^4Cl . N^2$, das Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$ etc.

3. Ueberführung halogensubstituirter Nitro- oder Amidoverbindungen in Diazoverbindungen und Ersetzen der Diazogruppe: —N=N—, durch Wasserstoff — Kochen mit absolutem Alkohol —, z. B.:

$$C^6H^3Br^2 . N^2 . HSO^4 + C^2H^5 . OH = N^2 + H^2SO^4 + C^2H^4O + C^6H^4Br^2$$

Schwefelsaures Diazodibrombenzol — Aldehyd — Dibrombenzol.

4. Erhitzen von halogensubstituirten Benzoësäuren mit Aetzkalk, z. B.:

$$C^6H^4Cl—CO . OH + CaO = CaCO^3 + C^6H^5Cl$$

Chlorbenzoësäure — Chlorbenzol.

Chlorbenzol: C^6H^5Cl, Phenylchlorür, bereitet durch Einwirkung von Chlor auf kaltes, jodhaltiges Benzol oder von PCl^5 auf Phenol: $C^6H^5.OH$, ist eine farblose, bei 132° C. siedende Flüssigkeit. Brombenzol: C^6H^5Br, Phenylbromür, siedet bei 157° C.; Jodbenzol: C^6H^5J, Phenyljodür, bei 183° C.

Leitet man in die Lösung des Jodbenzols in Chloroform Chlor ein, so entsteht gelbes, krystallinisches Phenyljodidchlorid: $C^6H^5 . JCl^2$. Durch Digestion mit Wasser oder besser mit Aetzalkalien geht letzteres in Jodosobenzol: $C^6H^5.JO$, ein amorphes, gelbes Pulver über, welches sich leicht mit Säuren zu Salzen verbindet und ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Jodosobenzol in Jodbenzol: C^6H^5J, und Jodobenzol: $C^6H^5.JO^2$; lange, weisse Nadeln (aus siedendem Wasser oder aus Eisessig), die bei 230° C. explodiren.

Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol resultirt stark alkalisch reagirendes, nur in wässeriger Lösung bekanntes Diphenyljodoniumhydroxyd: $(C^6H^5)^2 = J.OH$. Jodkalium fällt aus dieser Lösung gelbliches, krystallinisches Diphenyljodoniumjodid: $(C^6H^5)^2 = J.J$.

Ortho-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, entsteht neben viel Para-Dichlorbenzol beim Chloriren von jodhaltigem Benzol, es siedet bei 179° C. Meta-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, aus 1, 3-Chloranilin: $C^6H^4Cl . NH^2$, bereitet, siedet bei 172° C. Para-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, bildet monokline, bei 53° schmelzende Nadeln; es siedet bei 172° C. Ortho-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, siedet bei 224° C.; Meta-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, bei 219° C.; Para-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, schmilzt bei 89° C. und siedet bei 218 bis 219° C.

Trichlorbenzol: $C^6H^3Cl^3$ (1, 3, 5), durch Erhitzen von $C^6H^6Cl^6$ erhalten, bildet farblose, bei 63,5° schmelzende Nadeln. Hexachlorbenzol: C^6Cl^6, Perchlorbenzol, Julin'scher Chlorkohlenstoff, erhalten durch lang anhaltende Einwirkung von Chlor auf Benzol, oder durch Leiten der Dämpfe von Chloroform oder C^2Cl^4 durch glühende Röhren, bildet farblose, bei 226° C. schmelzende Prismen.

Benzolhexachlorid: $C^6H^6Cl^6$, entsteht neben den nicht isolirten Verbindungen $C^6H^6Cl^2$, $C^6H^6Cl^4$ und neben Substitutionsproducten des Benzols, wenn Chlor auf siedendes Benzol einwirkt oder wenn Benzol in einer Atmosphäre von überschüssigem Chlorgase dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Dasselbe ist in zwei isomeren Formen bekannt; die α-Verbindung bildet glänzende, bei 157° C. schmelzende Krystalle, die β-Verbindung würfelartige, gegen 310° C. schmelzende und sublimirende Krystalle.

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf jodhaltiges Toluol: $C^6H^5 . CH^3$, entsteht in der Kälte hauptsächlich das Parahalogensubstitutionsproduct, neben einer geringen Menge der entsprechenden Orthoverbindung, wogegen in der Siedehitze, wie bereits S. 885 erwähnt, nur eine Substitution in der als Seitenkette vorhandenen Methylgruppe stattfindet. Im reinen Zustande werden die wirklich aromatischen Halogentoluole aus den entsprechenden Amidotoluolen: $C^7H^7 . NH^2$, erhalten, indem man die NH^2-Gruppe mittelst der Diazoverbindung durch Halogene ersetzt (s. S. 885 und 886):

		Schmelzpunkt	Siedepunkt
$C^6H^4Cl . CH^3$ Monochlortoluol	Ortho-	Flüssig	156° C.
	Meta-	Flüssig	162° C.
	Para-	+ 7,5°	162° C.
$C^6H^4Br . CH^3$ Monobromtoluol	Ortho-	Flüssig	180° C.
	Meta-	Flüssig	183° C.
	Para-	28,5°	185° C.

Benzylchlorid: $C^6H^5 . CH^2Cl$, erhalten durch Chlorirung von siedendem Toluol oder durch Einleiten von Chlor in Toluol im Sonnenlichte ist eine farblose, bei 176° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Thränen reizen. **Benzylbromid:** $C^6H^5 . CH^2Br$, siedet bei 199° C.

Benzalchlorid: $C^6H^5 . CHCl^2$, Benzylidenchlorid, entsteht bei anhaltendem Chloriren von siedendem Toluol und durch Einwirkung von PCl^5 auf Benzaldehyd: $C^6H^5 . COH$. Es ist eine farblose, stechend riechende, bei 204° siedende Flüssigkeit. **Benzalbromid:** $C^6H^5 . CHBr^2$, ist nicht unzersetzt flüchtig.

Benzotrichlorid: $C^6H^5 . CCl^3$, wird beim Erhitzen von Benzoylchlorid: $C^6H^5 . COCl$ mit PCl^5, sowie bei lange anhaltender, erschöpfender Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol gebildet. Es ist eine bei 213 bis 215° siedende Flüssigkeit.

Mehrfach halogen-substituirte Toluole, ebenso Halogenabkömmlinge der übrigen Homologen des Benzols sind in grosser Zahl bekannt.

c) Nitroderivate.

Wie bereits S. 873 erwähnt, ist es für die aromatischen Körper in hohem Grade charakteristisch, dass sie bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr leicht in Nitroverbindungen übergehen. Es findet hierbei am Benzolkerne, nicht dagegen in den der Fettkörpergruppe angehörenden Seitenketten, unter Austritt von Wasser, Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe: NO^2, derartig statt, dass der Stickstoff derselben direct an Kohlenstoff gebunden wird, z. B.:

$$C^6H^6 + HNO^3 = C^6H^5 . NO^2 + H^2O$$

$$C^6H^5 . CH^3 + HNO^3 = C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NO^2\end{cases} + H^2O.$$

Zur Darstellung dieser Nitroverbindungen trägt man die betreffende Substanz in concentrirte oder rauchende Salpetersäure ein und scheidet das gebildete Nitroproduct durch Zusatz von Wasser aus der erzielten Lösung ab. Die Natur des gebildeten Nitroproductes, bezüglich die Zahl der in die ursprüngliche Verbindung eintretenden Nitrogruppen, hängt ab von der Concentration der angewendeten Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, welche während derselben obwaltet.

Die aromatischen Nitroverbindungen bilden zum Theil feste, zum Theil flüssige, meist schwach gelb gefärbte, in Wasser unlösliche Körper, welche bei raschem Erhitzen bisweilen lebhaft verpuffen. Beim Uebergiessen mit Ammoniak wird ihre Färbung eine dunklere.

Durch Reductionsmittel werden die Nitrokörper leicht verändert und hierdurch je nach den obwaltenden Bedingungen in Azooxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen verwandelt (s. dort).

Nitrobenzol: $C^6H^5.NO^2$.

Syn.: Nitrobenzolum, *Oleum mirbani*, Nitrobenzid, *Essence de Mirbane*.

Geschichtliches. Das Nitrobenzol wurde von Mitscherlich im Jahre 1834 entdeckt.

Es bildet sich bei der Einwirkung von sehr starker, kalter Salpetersäure auf Benzol:

$$C^6H^6 + HNO^3 = C^6H^5.NO^2 + H^2O.$$

Darstellung. Im Kleinen wird das Nitrobenzol leicht erhalten durch langsames Eintragen von Benzol in rauchende, abgekühlte Salpetersäure, so lange noch Lösung stattfindet. Nach einstündigem Stehen ist alsdann das gebildete Nitrobenzol durch Verdünnen mit Wasser abzuscheiden, mit Wasser und schliesslich mit verdünnter Sodalösung zu waschen, und hierauf, nach dem Entwässern, durch directe Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen.

An Stelle der rauchenden Salpetersäure lässt sich auch ein Gemisch aus 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,41 anwenden, in welches man in kleinen Portionen 1 Thl. Benzol derartig einträgt, dass die Temperatur des Gemisches 30 bis 35°C. nicht übersteigt. Ist alles Benzol eingetragen, so erwärmt man unter zeitweiligem Umschwenken noch $^1/_2$ bis 1 Stunde lang gelinde auf dem Wasserbade und giesst schliesslich die Flüssigkeit in Wasser.

Im Grossen wird das Nitrobenzol folgendermaassen bereitet: Zu 100 Thln. Benzol, die sich in einem gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Cylinder befinden, lässt man unter beständigem Umrühren und unter sorgfältiger Abkühlung allmälig ein Gemisch aus 130 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und 200 Thln. Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht zufliessen. Gegen Ende der Operation unterstützt man die Reaction durch eine mässige, sich von selbst durch Abstellung des Kühlwassers einstellende Erwärmung. Nach dem Erkalten trennt man das Nitrobenzol von der darunter befindlichen Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser und mit Sodalösung und reinigt es, wie oben erörtert.

Eigenschaften. Das Nitrobenzol ist eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende, giftig wirkende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Es siedet bei 205° C.; bei +3° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Bei 15° C. hat es das specif. Gewicht 2,006. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether.

Anwendung. Das Nitrobenzol findet wegen seines bittermandelölartigen Geruches Anwendung zu Parfümeriezwecken — unächtes Bittermandelöl, Mirbanessenz —, sowie gemengt mit Nitrotoluol zur Darstellung des Anilinöls. Die Reinheit des Nitrobenzols ergiebt sich durch den Siedepunkt, das specifische Gewicht und den Geruch. Mit Natronlauge gekocht, färbe sich letztere nicht. Die alkoholische Lösung von ganz reinem Nitrobenzol wird durch einen Tropfen Kalilauge nicht gefärbt; Spuren von Dinitrothiophen: $C^4H^2(NO^2)^2S$, veranlassen eine Rothfärbung.

Nachweis des Nitrobenzols. Die Anwesenheit des Nitrobenzols in einem Untersuchungsobject macht sich zunächst durch den charakteristischen, bittermandelölartigen Geruch desselben bemerkbar. Zum weiteren Nachweis destillire man das zerkleinerte, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Untersuchungsobject mit Wasserdämpfen (vergl. I. anorgan. Theil, S. 323), schüttle das Destillat mit Aether oder Chloroform, lasse die bezüglichen Auszüge verdunsten und führe das in öligen Tropfen zurückbleibende Nitrobenzol zur weiteren Charakterisirung in verdünnt-alkoholischer Lösung in Anilin über (vergl. S. 684 und siehe Benzaldehyd).

Dinitrobenzole: $C^6H^4(NO^2)^2$, werden gebildet beim Eintragen von Benzol in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (1 Vol.) mit concentrirter Schwefelsäure (1 Vol.), und Aufkochen des Reactionsproductes.

Orthodinitrobenzol (1, 2) bildet farblose, bei 117 bis 118° schmelzende Nadeln; Metadinitrobenzol (1, 3) farblose, bei 91,2° schmelzende Nadeln, und Paradinitrobenzol (1, 4) farblose, bei 172° schmelzende Nadeln.

Trinitrobenzol: $C^6H^3(NO^2)^3$ (1, 3, 5), wird aus Metadinitrobenzol durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure gebildet. Es krystallisirt in weissen, bei 121 bis 122° C. schmelzenden Blättchen.

Nitrotoluole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NO^2\end{cases}$. Von den drei isomeren Nitrotoluolen entstehen das Ortho- und das Paranitrotoluol bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol; Metanitrotoluol wird hierbei nur sehr wenig gebildet. Orthonitrotoluol ist eine bei 218° C. siedende Flüssigkeit; Metanitrotoluol, erhalten durch Ueberführung von Nitrotoluidin in die Diazoverbindung und Zersetzen der letzteren durch Alkohol (s. S. 900), ist eine krystallinische, bei 16° C. schmelzende und bei 230° C. siedende Masse; Paranitrotoluol bildet farblose, bei 54° C. schmelzende Prismen. Durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden Ortho- und Paranitrotoluol in 1, 2, 4-Dinitrotoluol: $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\(NO^2)^2\end{cases}$, übergeführt; lange, bei 70° C. schmelzende Nadeln.

Trinitro-Butyltoluol: $C^6H\begin{cases}CH^3\\C^4H^9\\(NO^2)^3\end{cases}$, künstlicher Moschus, Tonquinol. Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man zunächst tertiäres Butylchlorid: $Cl.C(CH^3)^3$, bei Gegenwart von Al^2Cl^6, auf Toluol: $C^6H^5.CH^3$, einwirken, fügt dann das hierdurch gebildete tertiäre Butyltoluol langsam zu der fünffachen Menge eines Gemisches aus 1 Thl. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,5 und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure, erwärmt hierauf 8 bis 9 Stunden lang im Wasserbad und scheidet schliesslich die entstandene Tri-

nitroverbindung durch Eingiessen in Wasser aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol resultirt das Trinitro-Butyltoluol in gelblichen, bei 96 bis 97° C. schmelzenden Nadeln von intensivem Moschusgeruche. Der käufliche künstliche Moschus besteht aus einem Gemisch von Trinitro-Butyltoluol mit indifferenten Stoffen.

Aehnlich wie das Benzol und das Toluol können auch die übrigen Homologen des Benzols durch directe Einwirkung von Salpetersäure in Nitroverbindungen verwandelt werden. Auch die Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen liefern unter den gleichen Bedingungen halogensubstituirte Nitroverbindungen; letztere entstehen auch bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf Nitrokörper, namentlich bei Gegenwart von Halogenüberträgern. bisweilen wird jedoch hierbei die Nitrogruppe eliminirt.

d) Amidoderivate, Amine.

Die aromatischen Amidoverbindungen leiten sich von dem Benzol und seinen Homologen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome am Benzolkerne durch die Amidgruppe: NH^2, ab, z. B.:

$C^6H^5 . NH^2$	$C^6H^4(NH^2)^2$	$C^6H^3(NH^2)^3$
Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Je nach der Zahl der vorhandenen NH^2-Gruppen unterscheidet man, entsprechend den Aminbasen der Fettkörperclasse (s. S. 662), zwischen Monaminen, Diaminen und Triaminen.

Die aromatischen Amidoverbindungen besitzen basische Eigenschaften. Mit Säuren vereinigen sie sich, ebenso wie die Alkylamine (s. S. 663), ohne Austritt von Wasser zu Salzen, aus denen die freien Basen durch Aetzalkalien wieder abgeschieden werden. Im Vergleiche mit den Alkylaminen sind die aromatischen Amidoverbindungen jedoch nur schwache Basen, deren basischer Charakter durch Eintritt von Halogenen oder von elektronegativen Gruppen (NO^2; OH etc.) noch abgeschwächt oder ganz aufgehoben wird. Die aromatischen Amidoverbindungen zeigen keine oder doch nur äusserst schwache alkalische Reaction. Dieselben werden gebildet durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zink oder Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure etc., indem hierbei die Nitrogruppe: NO^2, in die Amidgruppe: NH^2, übergeführt wird, z. B.:

$$C^6H^5 . NO^2 + 6H = C^6H^5 . NH^2 + 2H^2O.$$

I. Monamine.

Die aromatischen Monamine lassen sich auch auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem Wasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist. Je nachdem in dem Ammoniak ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwerthige aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, unterscheidet man, ähnlich wie bei den Aminbasen der Fettkörpergruppe, zwischen primären, secundären und tertiären Monaminen, z. B.:

$$\underbrace{\underset{\text{primäres}}{C^6H^5 . NH^2} \qquad \underset{\text{secundäres}}{(C^6H^5)^2NH} \qquad \underset{\text{tertiäres}}{(C^6H^5)^3N}}_{\text{Monamin.}}$$

Der basische Charakter der Monamine erleidet eine Abschwächung mit der Zahl der vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffreste, so dass die secundären Verbindungen nur noch sehr schwache, die tertiären Verbindungen fast gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Die primären aromatischen Monamine verhalten sich gegen Jodalkyl ähnlich wie die primären Amine der Fettkörperclasse (vergl. S. 664). Salpetrige Säure führt dieselben in der Kälte in Diazoverbindungen über, die jedoch bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Erwärmen damit unter Entwickelung von Stickstoff sich in Phenole verwandeln, z. B.:

$$\underset{\text{Salpetersaures Anilin}}{C^6H^5 . NH^2, HNO^3} + HNO^2 = 2H^2O + \underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C^6H^5 . N^2 . NO^3}$$

$$\underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C^6H^5 . N^2 . NO^3} + H^2O = N^2 + HNO^3 + \underset{\text{Phenol.}}{C^6H^5 . OH}$$

Die secundären Monamine werden durch salpetrige Säure meist in Nitrosamine verwandelt, indem das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch NO ersetzt wird, z. B.:

$$\underset{\text{Diphenylamin}}{(C^6H^5)^2NH} + HNO^2 = H^2O + \underset{\text{Diphenylnitrosamin.}}{(C^6H^5)^2N . NO}$$

Wirkt salpetrige Säure auf tertiäre Monamine ein, so findet meist am Benzolkerne Ersatz eines Wasserstoffatomes durch die Nitrosogruppe: NO, statt, z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylanilin}}{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}N} + HNO^2 = H^2O + \underset{\text{Nitrosodimethylanilin.}}{\left.\begin{matrix}C^6H^4(NO)\\(CH^3)^2\end{matrix}\right\}N}$$

Amidobenzol: $C^6H^5 . NH^2$.

Moleculargewicht: 93.

(In 100 Theilen, C: 77,42; H: 7,53; N: 15,05.)

Syn.: *Anilinum*, Anil, Phenylamin.

Geschichtliches. Das Anilin ist zuerst von Unverdorben als „Krystallin" (1826) durch trockene Destillation des Indigo dargestellt. Im Jahre 1834 fand es alsdann Runge als „Kyanol" im Steinkohlentheer auf. Der Name „Anilin", von „*anil*", der portugiesischen Bezeichnung für Indigo, wurde von Fritsche (1840) der Base beigelegt, die durch Destillation von Indigo mit Aetzkali resultirt. Künstlich wurde es unter dem Namen „Benzidam" zuerst von Zinin (1842), und zwar durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzol, bereitet. Die Identität dieser auf so verschiedene Weise dargestellten Verbindungen lehrte (1843) A. W. Hofmann kennen, der dieselben unter dem gemeinsamen Namen „Phenylamin", abgeleitet von Phenyl: C^6H^5, zusammenfasste.

Das Anilin findet sich unter den Producten der trockenen Destillation zahlreicher stickstoffhaltiger Körper, so z. B. der Steinkohlen, der Knochen, des Indigos etc. Dargestellt wird dasselbe ausschliesslich durch Reduction von Nitrobenzol mittelst Zink, Zinn oder Eisen und Salzsäure, oder mittelst Eisen und Essigsäure.

Darstellung. Die Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin:

$$C^6H^5 . NO^2 + 6H = C^6H^5 . NH^2 + 2H^2O,$$

geschah früher im Grossen fast ausschliesslich durch Eisen und Essigsäure. Zu diesem Zwecke wurde das Nitrobenzol mit Essigsäure in gusseisernen Gefässen gemischt und alsdann allmälig Eisen in Gestalt von Dreh- oder Feilspänen eingetragen. Gegenwärtig pflegt man die Essigsäure durch die billigere Salzsäure zu ersetzen, indem man in gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Cylindern 100 Thle. Nitrobenzol mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser übergiesst und in das Gemisch allmälig 100 Thle. Eisenfeile und 5 bis 10 Thle. roher Salzsäure einträgt. Diese verhältnissmässig geringe Menge Salzsäure ist *in praxi* zur Vollendung der Reduction vollständig ausreichend, da das zunächst gebildete Eisenchlorür sich mit dem gleichzeitig entstandenen Anilin im Grossbetriebe zu Eisenoxyduloxyd und salzsaurem Anilin umsetzt, welches dann auf eine neue Menge Eisen einwirkt. Ist die Reduction vollendet, so fügt man Calciumhydroxyd zu und destillirt das gebildete Anilin mittelst eines Dampfstromes ab.

Eigenschaften. Das Anilin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und von aromatisch-brennendem Geschmack. Es siedet bei 184,5° C. und besitzt bei 16° C. ein specif. Gewicht von 1,020. Im ganz reinen Zustand erstarrt es in der Kälte zu einer bei — 8° C. schmelzenden, krystallinischen Masse. Sein Dampf brennt mit leuchtender, russender Flamme. Von Wasser wird es nur in geringer Menge (1 : 31) gelöst, dagegen löst es sich in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Die wässerige Anilinlösung besitzt nur eine ausserordentlich schwache alkalische Reaction, die nicht durch Phenolphtaleïn, Lackmus- und Curcumapapier, wohl aber durch den violetten Farbstoff der Blumenblätter der Dahlien, der hierdurch grün gefärbt wird, nachweisbar ist.

Der Luft ausgesetzt, färbt sich das Anilin in Folge einer theilweisen Verharzung gelb, roth und endlich braun. Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird das Anilin in Hydrochinon und Chinon (siehe dort) verwandelt. Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung Azobenzol (siehe dort), Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung Chinon und Azobenzol. Mit Säuren verbindet sich das Anilin zu den gut krystallisirenden, in Wasser und in Alkohol löslichen Anilin- oder Phenylammoniumsalzen. Dieselben sind im reinen Zustand meist ungefärbt; beim Liegen an der Luft, namentlich in feuchtem Zustand, nehmen sie leicht eine röthliche oder eine violette Färbung an.

Die Salze des Anilins werden durch Sättigung desselben mit einer äquivalenten Menge der betreffenden Säuren, bezüglich durch Versetzen damit bis zur schwach sauren Reaction, bereitet. Das salzsaure Anilin: $C^6H^5 . NH^2, HCl$, das bromwasserstoffsaure Anilin: $C^6H^5 . NH^2, HBr$, und das salpetersaure Anilin: $C^6H^5 . NH^2, HNO^3$, bilden leicht lösliche, sublimirbare Nadeln. Das schwefelsaure Anilin: $(C^6H^5 . NH^2)^2, H^2SO^4$, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Essigsaures Anilin: $C^6H^5 . NH^2, C^2H^4O^2$, ist nicht krystallisirbar; das oxalsaure Anilin: $(C^6H^5 . NH^2)^2C^2H^2O^4$, bildet glänzende, in Wasser nicht gerade leicht lösliche Prismen.

Camphersaures Anilin: $(C^6H^5.NH^2)^2C^{10}H^{16}O^4$, wird durch Erwärmen von 100 Thln. zerriebener Camphersäure mit 93 Thln. farblosen Anilins in einem geschlossenen Kölbchen zunächst als ein öliges Liquidum erhalten, welches, in flachen Gefässen in dünner Schicht ausgebreitet, allmälig krystallisirt. Farblose, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer (1 : 30) lösliche Krystalle. In Glycerin löst sich das Salz 1 : 10, durch Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird es in seine Componenten zerlegt.

Erkennung. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Anilins oder zu der neutralen oder schwach alkalischen Lösung eines seiner Salze wässerige Chlorkalklösung oder besser noch Natriumhypochloritlösung, so tritt (noch 1 : 26 000) eine purpurviolette Färbung ein, die nach und nach in ein schmutziges Roth übergeht. Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden. Fügt man dieser Mischung, nachdem die Färbung derselben in schmutzig Roth übergegangen ist, etwas verdünnte, schwach ammoniakalische Phenollösung zu, so tritt von Neuem eine Blaufärbung ein (Jacquemin-Dragendorff, noch 1 : 66 000). Aetzalkalien verändern diese (ohne Phenol erzeugte) Purpurfärbung nicht, Säuren, sowie geringe Mengen von Schwefelammonium dagegen wandeln sie in Roth um. Wässerige Chromsäurelösung bildet mit Anilin und dessen Salzen, je nach der Concentration ihrer Lösung, einen grünen, blauen oder blauschwarzen Niederschlag. Wird ferner Anilin oder ein Anilinsalz auf einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so entsteht auf Zusatz von etwas Kaliumdichromatlösung eine intensive, aber bald verschwindende Blaufärbung. Kocht man eine verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Anilin- oder Anilinsalzlösung nach Zusatz einer sehr kleinen Menge verdünnter Kaliumdichromatlösung, so tritt eine violette Färbung ein. Mit etwas überschüssiger Salpetersäure verdampft, hinterlässt das Anilin und seine Salze einen roth gefärbten Rückstand. Durch Bromwasser wird in wässeriger Anilinlösung (noch 1 : 69 000) eine fleischrothe Fällung erzeugt (Landolt). Auch durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid und Pikrinsäure wird Anilinlösung bei mässiger Verdünnung gefällt.

Die wässerige Lösung der Anilinsalze färbt Fichtenholz und Hollundermark intensiv gelb. Man benutzt diese Reaction, um Holzschliff im Papier etc. nachzuweisen (siehe S. 779).

Anwendung. Das Anilin dient im Vereine mit Toluidin zur Darstellung der Anilinfarbstoffe, seine Salze finden kaum arzneiliche Anwendung.

Umwandlungsproducte des Anilins.

Von den zahlreichen Umwandlungen, welche das Anilin unter dem Einflusse verschiedener Agentien erleidet, mögen in Nachstehendem einige der wichtigsten Erwähnung finden.

Rauchende Schwefelsäure (2 Thle.) führt das Anilin (1 Thl.) in die in Wasser schwer lösliche, in rhombische Tafeln krystallisirende Sulfanilsäure: $C^6H^4\begin{cases}NH^2\\SO^3H\end{cases} + 2H^2O$ (1, 4 Amidobenzolsulfosäure), über. Die Sulfanilsäure dient als Reagens auf salpetrige Säure (s. I. anorgan. Theil, S. 314). Starke Salpetersäure zersetzt das Anilin unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Trinitrophenol und anderen Verbindungen. Nitroaniline: $C^6H^4\begin{cases}NO^2\\NH^2\end{cases}$, werden hierbei nicht gebildet.

Letztere Verbindungen entstehen dagegen durch Nitriren von Acetanilid (s. unten), sowie durch Zufügen einer berechneten Menge rauchender Salpeter-

säure zu einer Lösung von Anilinsulfat in viel concentrirter Schwefelsäure. Salpetrige Säure verwandelt das Anilin je nach den Versuchsbedingungen in Phenol, bezüglich in Diazobenzol (siehe dort).

Chlor und Brom führen das Anilin, beim Einleiten in die wässerige Lösung des salzsauren Salzes, in Trichloranilin: $C^6H^2Cl^3.NH^2$, bezüglich Tribromanilin: $C^6H^2Br^3.NH^2$, über, welche beide in farblosen, in Wasser unlöslichen, in heissem Alkohol löslichen, bei 77,5° C., bez. 119° C. schmelzenden Nadeln krystallisiren. Mit letzterer Verbindung ist anscheinend das arzneilich empfohlene Bromamid identisch.

Die Jod- und Bromverbindungen einwerthiger Alkoholradicale (Alkyle) verbinden sich mit dem Anilin, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Salzen fett-aromatischer Amine, alkylsubstituirter Aniline, indem der Wasserstoff der NH^2-Gruppe theilweise oder ganz durch Alkyle ersetzt wird, z. B.:

$$C^6H^5.NH^2 + CH^3J = C^6H^5.NH(CH^3), HJ.$$

Scheidet man aus den Salzen der zunächst gebildeten secundären Monamine, der Phenylalkylamine, durch Kalihydrat die freie Base ab, so kann letztere alsdann durch erneute Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl leicht in eine tertiäre, in ein Dialkylphenylamin, verwandelt werden, z. B.:

$$C^6H^5.NHCH^3 + CH^3J = C^6H^5.N(CH^3)^2, HJ.$$

Diese Dialkylphenylamine vereinigen sich, ebenso wie die tertiären Alkylamine (siehe S. 663), mit Jodalkylen zu Trialkylphenylammoniumjodiden, aus welchen durch feuchtes Silberoxyd Trialkylphenylammoniumbasen abgeschieden werden, z. B.:

$$C^6H^5.N(CH^3)^2 + CH^3J = C^6H^5(CH^3)^3NJ$$
$$2[C^6H^5(CH^3)^3NJ] + Ag^2O + H^2O = 2[C^6H^5(CH^3)^3N.OH] + 2AgJ.$$

Die alkylsubstituirten Aniline, welche in der Farbentechnik vielfach Verwendung finden, werden auch gebildet beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit den betreffenden Alkoholen auf etwa 250°. Die fett-aromatischen Amine reagiren ebenso wenig wie die aromatischen Amine alkalisch.

Methylanilin: $C^6H^5.NH(CH^3)$, siedet bei 190 bis 191° C.; das Dimethylanilin: $C^6H^5.N(CH^3)^2$, bei 192° C.; das Aethylanilin: $C^6H^5.NH(C^2H^5)$, bei 204° C.; das Diäthylanilin: $C^6H^5.N(C^2H^5)^2$, bei 213,5° C. Nitrosodimethylanilin: $C^6H^4(NO).N(CH^3)^2$ (1, 4), bildet grüne, bei 85° C. schmelzende Blättchen, die beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, und Nitrosophenol: $C^6H^4(NO).OH$, zerfallen. Dasselbe wird gebildet durch Zusatz von $NaNO^2$ (etwas mehr als 1 Mol.) zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 2 Thln. Dimethylanilin in 5 Thln. concentrirter Salzsäure und 10 Thln. Wasser, Auswaschen des entstandenen gelben Niederschlags mit salzsäurehaltigem Alkohol und Zerlegen desselben mit Natriumcarbonat.

Anilide. Als Anilide bezeichnet man Anilinderivate, in denen der Wasserstoff der NH^2-Gruppe durch Säureradicale ersetzt ist. Letztere Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Anilin, sowie durch Erhitzen der Anilinsalze organischer Säuren. Sie zeichnen sich durch eine gewisse Beständigkeit aus: sie sind meist unzersetzt destillirbar und können direct chlorirt, bromirt und nitrirt werden.

Das Formanilid: $C^6H^5.NH(CHO)$, durch 5stündiges Kochen von 1 Thl. Anilin und 2 Thln. Ameisensäure von 25 Proc., und darauf folgendes starkes Abkühlen des ausgeschiedenen Oels bereitet, bildet farblose, bei 46° C. schmel-

zende Nadeln; das Acetanilid: $C^6H^5.NH(C^2H^3O)$, farblose, bei 113° C. schmelzende Blätter (s. unten); das Oxanilid: $(C^6H^5.NH)^2(C^2O^2)$, glänzende, bei 245° schmelzende Blättchen.

Das Benzanilid: $C^6H^5.NH(C^7H^5O)$, durch Zusammenbringen von Anilin und Benzoylchlorid in äquivalenten Mengen gebildet, krystallisirt in farblosen, bei 163° C. schmelzenden, sublimirbaren Blättchen, die sich in 58 Thln. kalten Alkohols, nicht in Wasser lösen. Als Antipyreticum empfohlen.

Das Carbanilid: $CO<^{NH.C^6H^5}_{NH.C^6H^5}$, Diphenylharnstoff, entsteht durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Anilin, sowie von HgO auf Thiocarbanilid (s. unten). Es bildet seidenglänzende, bei 235° schmelzende Nadeln, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid in Wasser, Anilin und Isocyansäure-Phenyläther: $CO:N.C^6H^5$, Carbanil (Siedepunkt 163°), zerfallen. Letztere Verbindung entsteht auch beim Leiten von $COCl^2$ über geschmolzenes salzsaures Anilin. Durch Einwirkung von Ammoniak geht das Carbanil in Phenylharnstoff: $CO<^{NH.C^6H^5}_{NH^2}$, über; farblose, bei 144° C. schmelzende Nadeln, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Phenylurethane: $CO<^{NH.C^6H^5}_{OR^I}$ (R^I = einwerthiges Alkoholradical), entstehen durch Schütteln äquivalenter Mengen Chlorkohlensäureäther und Anilin, bei Gegenwart von Wasser. Phenyl-Aethylurethan: $CO<^{NH.C^6H^5}_{O.C^2H^5}$, Euphorin, bildet farblose, bei 50 bis 52° C. schmelzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether sind.

Acetanilid: $C^6H^5.NH(C^2H^3O)$.

Moleculargewicht: 135.

(In 100 Theilen, C: 71,11; H: 6,67; N: 10,37; O: 11,85.)

Antifebrin.

Das Acetanilid wird unter dem Namen „Antifebrin" als Fiebermittel arzneilich angewendet.

Darstellung. Zur Darstellung des Acetanilids kocht man in einem Kolben gleiche Gewichtstheile Anilin und Eisessig 2 bis 3 Tage lang am Rückflusskühler, bis die Masse nach dem Erkalten erstarrt. Hierauf giesst man die noch warme Masse unter Umrühren in die zwei- bis dreifache Menge kalten Wassers, sammelt die zerkleinerte Masse nach 24stündigem Stehen auf einem Colatorium, wäscht dieselbe mit Wasser aus, presst sie ab und krystallisirt sie, unter Anwendung von etwas Thierkohle, aus der dreifachen Menge eines Gemisches aus 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Wasser um:

$$C^6H^5.NH^2 + CH^3-CO.OH = H^2O + C^6H^5.NH(CH^3-CO).$$

Da das Acetanilid bei 295° C. siedet, so kann obiges Reactionsproduct auch durch Destillation gereinigt werden, wobei man die unter 200° C. übergehenden Antheile verwirft.

Eigenschaften. Das Acetanilid bildet farblose, glänzende, geruchlose Blättchen, oder rhombische Tafeln von schwach brennendem Geschmacke, die bei 113° C. schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung bei

295° C. Es löst sich in etwa 190 Thln. kalten und etwa 18 Thln. siedenden Wassers zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit. In Alkohol, Aether und Chloroform ist dasselbe leicht löslich. In der 10fachen Menge Salzsäure von 25 Proc. löst es sich beim sanften Umschwenken zunächst auf, scheidet sich jedoch beim Schütteln nach kurzer Zeit als Hydrochlorid wieder aus. Durch Kochen mit Kalilauge und mit Salzsäure wird das Acetanilid in Anilin und Essigsäure gespalten. Eisenchlorid röthet die kalt gesättigte wässerige Auflösung des Acetanilids nicht. Durch Einwirkung von Brom auf Acetanilid, welches in Eisessig gelöst ist, wird Acet-Bromanilid: $C^6H^4Br.NH(C^2H^3O)$ [1, 4], Antisepsin, gebildet. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in monoklinen, bei 165,4° C. schmelzenden Prismen. Salpetersäure führt in der Kälte das Acetanilid im Wesentlichen in Acet-Nitroanilid: $C^6H^4(NO^2).NH.C^2H^3O$ [1, 4], über; rhombische, bei 207° C. schmelzende Prismen. Wird Acetanilid mit trockenem Chlorzink 6 Stunden lang auf 280° C. erhitzt, so wird Flavanilin: $C^{16}H^{14}N^2$, gebildet, dessen Salze sich durch intensive Gelbfärbung auszeichnen.

Erkennung. Das Acetanilid kennzeichnet sich zunächst durch den Schmelzpunkt und die Isonitrilreaction (vergl. S. 144). Zu letzterem Zwecke erhitzt man etwa 0,1 g zunächst mit 2 ccm Kalilauge und alsdann diese Mischung mit 2 ccm Alkohol und 3 bis 4 Tropfen Chloroform. Kocht man ferner etwa 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm Salzsäure etwa eine Minute lang in einem engen Reagensglase, fügt der klaren Lösung 3 ccm Wasser und 1 Tropfen flüssiger Carbolsäure zu, so tritt auf Zusatz von etwas Chlorkalklösung (1 : 10) eine schmutzig roth-violette Trübung und nach Uebersättigung der Mischung mit Ammoniak eine indigblaue Färbung ein (Indophenolreaction).

Kocht man eine geringe Menge Acetanilid mit 1 ccm Salzsäure von 25 Proc., lässt dann erkalten und fügt hierauf 5 Tropfen frischen Chlorwassers zu, so tritt eine kornblumenblaue, allmälig wieder verschwindende Färbung ein. Schüttelt man ferner 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm einer Lösung von 0,01 g $K^2Cr^2O^7$ in 5 g H^2O und 15 g H^2SO^4, so tritt zunächst eine lebhaft rothe Färbung auf, die rasch in Blau und Blaugrün übergeht, welches alsbald verblasst.

Prüfung. Das Acetanilid bilde farblose, geruchlose, bei 113° C. schmelzende, vollständig flüchtige Krystalle, deren wässerige oder verdünnt alkoholische Lösung neutral reagirt. In reiner concentrirter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung auf.

Nachweis des Acetanilids im Harne. Das Acetanilid passirt den Organismus kaum unzersetzt, zum grössten Theil wird es in Anilin und Essigsäure gespalten und ersteres dann als Paramidophenol, bez. Paramidophenolschwefelsäure ausgeschieden. Zum Nachweise dieser Ausscheidungsproducte im Harn koche man letzteren einige Minuten lang mit $\frac{1}{4}$ Volum officineller Salzsäure und schüttle nach dem Erkalten mit Aether aus. Der Verdunstungsrückstand des Aethers werde hierauf mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung der Indophenolreaction (siehe oben) unterworfen.

Um unverändertes Anilin im Antifebrinharn nachzuweisen, unterwerfe man denselben, nach Zusatz von etwas Natronlauge, der Destillation oder schüttle ihn mit Aether aus. Das Destillat oder der Aetherverdunstungsrückstand ist dann wie S. 893 angegeben auf Anilin zu prüfen.

Antinervin soll ein Gemisch aus 50 Thln. Acetanilid, 25 Thln. Bromammonium und 25 Thln. Salicylsäure, Antikol ein Gemisch aus 75 Thln. Acetanilid, 17,5 Thln. Natriumbicarbonat und 7,5 Thln. Weinsäure, Exodyne ein Gemisch aus 90 Thln. Acetanilid, 5 Thln. Natriumbicarbonat und 5 Thln. Natriumsalicylat sein.

Methylacetanilid: $C^6H^5.N\begin{cases}CH^3\\C^2H^3O\end{cases}$, Methylantifebrin, Exalgin, durch Erhitzen von Methylanilin mit Acetylchlorid darstellbar, bildet farblose, bei 99,5° C. schmelzende Prismen, die schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Es siedet bei 245° C. Dem Acetanilid in seinem Verhalten ähnlich.

Phenylglycocoll: $C^6H^5.NH—CH^2—CO.OH$, Phenylamidoessigsäure, Anilidoessigsäure, beim Erhitzen von Monochlor- oder Monobromessigsäure mit Anilin entstehend, bildet kleine farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 126 bis 127° C. schmelzende Krystalle. Bei 140 bis 150° C. verwandelt es sich unter Wasserabspaltung in ein bei 263° schmelzendes Anhydrid: $C^6H^5.NH\begin{matrix}CH\\ |\\ CO\end{matrix}$. Mit Aetzkali an der Luft geschmolzen, liefert Phenylglycocoll Indigblau.

Das Thiocarbanilid: $CS<\begin{matrix}NH.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{matrix}$, Diphenylthioharnstoff, entsteht, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, beim Erwärmen von Anilin und Schwefelkohlenstoff. Es bildet farblose, bei 150° C. schmelzende Blättchen. Durch längeres Kochen mit Salzsäure geht es in Phenylsenföl: $C^6H^5.NCS$ (Siedepunkt 222°), über. Letztere Verbindung entsteht neben dem in Prismen (Schmelzpunkt 143°) krystallisirenden Triphenylguanidin: $C\begin{matrix}NH.C^6H^5\\=N.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{matrix}$, aus dem Thiocarbanilid auch durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung. Durch Entschwefelung mittelst Bleioxyd in alkoholischer Lösung wird das Thiocarbanilid in das in Nadeln (Schmelzpunkt 147°) krystallisirende Diphenylguanidin: $C\begin{matrix}NH.C^6H^5\\=NH\\NH.C^6H^5\end{matrix}$, durch Entschwefelung mittelst Quecksilberoxyd in Benzollösung, in das nur schwer krystallisirende Carbodiphenylimid: $C(N.C^6H^5)^2$, verwandelt.

Phenylthiobiuret: $C^6H^5.NH.CS.NH.CS.NH^2$, entsteht durch Einwirkung von Perthiocyansäure (s. S. 716) auf Anilin bei 100° C. Glänzende, in Wasser unlösliche Blättchen. Durch Oxydation geht es in das als Antisepticum empfohlene Thiuret: $C^8H^7N^3S^2$, über. Leichtes, geruchloses, krystallinisches Pulver von schwach basischen Eigenschaften, welches fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether ist. Bei Berührung mit Alkalien giebt es leicht Schwefel ab.

Chloroform führt das Anilin bei Gegenwart von alkoholischer Kalilösung in das giftige, ekelhaft riechende Phenylisocyanür: $C^6H^5.NC$, Isobenzo-

nitril (s. S. 144), Vierfach-Chlorkohlenstoff in Triphenylguanidin (s. oben) und in Rosanilin (s. dort) über.

Diphenylamin: $(C^6H^5)^2NH$, wird gewonnen durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin auf 220 bis 240° C.:

$$C^6H^5 . NH^2 + C^6H^5 . NH^2, HCl = (C^6H^5)^2NH + NH^4Cl.$$

Auch beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink-Anilin oder mit Chlorzink-Ammoniak auf 250 bis 260° C. wird Diphenyl gebildet.

Es bildet farblose, monokline, bei 54° C. schmelzende Krystalle von schwach blumenähnlichem Geruche, die sich kaum in Wasser lösen. Es siedet bei 302° C. Es ist nur eine schwache Base.

Das Diphenylamin dient als höchst empfindliches Reagens auf Salpetersäure (siehe I. anorgan. Theil, S. 299), sowie zur Darstellung des Diphenylaminblaus, der Diphenylaminorange (siehe dort), des Aurantia- oder Kaisergelbs (des Ammoniumsalzes des durch Einwirkung von Salpetersäure gebildeten Hexanitrodiphenylamins: $N[C^6H^2(NO^2)^3]^2NH^4$ etc.

Sulfaminol: $NH<\frac{C^6H^3 . OH}{C^6H^4}>S^2$, Thio-Oxydiphenylamin, ist als Antisepticum empfohlen. Meta-Oxydiphenylamin (durch Erhitzen von Anilin mit Resorcin darstellbar) wird mit Natronlauge und Schwefel gekocht und aus der filtrirten Lösung das Sulfaminol durch Chlorammonium gefällt. Gelbes, bei 155° C. schmelzendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und Alkalien ist.

Triphenylamin: $(C^6H^5)^3N$, entsteht bei der Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium: $C^6H^5.NK^2$ (dargestellt durch Lösen von Kalium in Anilin). Es bildet glänzende, bei 127° C. schmelzende, tafelförmige Krystalle. Mit Säuren bildet es keine Salze. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zunächst mit violetter, allmälig in Dunkelblau übergehender Farbe.

Amidotoluole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH^2\end{cases}$.

Toluidine.

Die drei isomeren Toluidine entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitrotoluole (s. S. 889) mittelst Eisen und Essigsäure oder Eisen und Salzsäure. Ortho- und Paratoluidin, welche als Gemenge bei der Reduction der durch Nitrirung von Toluol gebildeten Nitrotoluole entstehen, können durch die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in Aether leicht getrennt werden.

Orthotoluidin (1, 2) siedet bei 198 bis 199° C.; es erstarrt bei —20° C. noch nicht. Metatoluidin (1, 3) siedet bei 199° C. und erstarrt bei —13° C.; Paratoluidin (1, 4) bildet tafelförmige, bei 43° schmelzende Krystalle; es siedet bei 198° C.

Acettoluid: $C^6H^4(CH^3)NH.C^2H^3O$ (1, 2), ähnelt in Darstellung und Eigenschaften dem Acetanilid (s. S. 895); es schmilzt bei 107° C. und siedet bei 296° C. Die entsprechende Meta-Verbindung (1, 3) schmilzt bei 65,5° C., die Paraverbindung (1, 4) bei 153° C.

Den Toluidinen isomer ist das stark basische Benzylamin: $C^6H^5.CH^2.NH^2$, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid: $C^6H^5 CH^2Cl$, neben Dibenzylamin: $(C^6H^5.CH^2)^2NH$, und Tribenzylamin: $(C^6H^5.CH^2)^3N$, gebildet wird. Das Benzylamin bildet eine farblose, in

Wasser lösliche, bei 185° C. siedende Flüssigkeit; das Dibenzylamin ist ein dickflüssiges Oel; das Tribenzylamin krystallisirt in farblosen, bei 91° C. schmelzenden Blättchen.

Amidoxylole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\NH^2\end{cases}$, Xylidine sind theoretisch sechs isomere möglich. Die bisher bekannten Xylidine bilden farblose, dem Anilin ähnliche Flüssigkeiten. Das käufliche Xylidin besteht im Wesentlichen aus Meta-Xylidin (1, 3, 4; CH^3 zu CH^3 1, 3); Siedepunkt 215° C.

Das Amidomesitylen: $C^6H^2(CH^3)^3NH^2$, Mesidin, siedet bei 227° C.; Amidopseudocumol: $C^6H^2(CH^3)^3NH^2$, Pseudocumidin, bildet Prismen, die bei 68° C. schmelzen.

II. Diamine.

Die Diamine werden durch Reduction der entsprechenden Dinitro- oder Nitroamidoverbindungen mittelst Zinn und Salzsäure gebildet. Sie sind zweisäurige Basen, deren Salze meist gut krystallisiren.

Orthodiamidobenzol: $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,2-Phenylendiamin, bildet vierseitige, bei 102° C. schmelzende Tafeln; das Metadiamidobenzol, $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,3-Phenylendiamin, eine krystallinische, bei 63° C. schmelzende Masse, das Paradiamidobenzol: $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,4-Phenylendiamin, farblose, bei 147° C. schmelzende Krystalle.

Das salzsaure und das schwefelsaure Salz des Metadiamidobenzols: $C^6H^4(NH^2)^2$, 2HCl und $C^6H^4(NH^2)^2$, H^2SO^4, finden als höchst empfindliche Reagentien auf salpetrige Säure (siehe I. anorgan. Theil, S. 132) Verwendung.

Dimethyl-Paradiamidobenzol: $C^6H^4\begin{matrix}NH^2\\N(CH^3)^2\end{matrix}$ (1, 4), Para-Amidodimethylanilin, ist ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf H^2S (siehe I. anorgan. Theil, S. 133). Dasselbe entsteht auch durch Reduction von Nitrosodimethylanilin (s. S. 894) mit Zinn und Salzsäure. Farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 41° schmelzende Nadeln. Durch Behandlung in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und dann mit Eisenchlorid wird Methylenblau: $C^{16}H^{18}N^3SCl + 3H^2O$, als dunkelblaues, in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich leicht lösliches Pulver gebildet.

Tetramethyl-Paradiamidobenzol: $C^6H^4[N(CH^3)^2]^2$ (1, 4), ist als empfindliches Reagens auf activen Sauerstoff verwendet worden (s. I. anorgan. Theil, S. 122: Tetramethyl-Paraphenylendiamin).

Diamidotoluole: $C^6H^3CH^3(NH^2)^2$, Toluylendiamine, existiren als sechs Isomere, welche sämmtlich krystallisirbar sind.

III. Triamine.

Von den Triaminen sind bis jetzt nur zwei Triamidobenzole: $C^6H^3(NH^2)^3$, bekannt, von denen das eine (1, 2, 3) meist roth gefärbte, im reinen Zustande jedoch farblose, bei 103° C. schmelzende Krystalle, das andere (1, 2, 4) eine farblose, sich jedoch rasch roth färbende, bei 132° C. schmelzende Masse bildet.

Tetraamidobenzole: $C^6H^2(NH^2)^4$, sind bisher nur wenig bekannt.

e) Diazoverbindungen.

Als „Diazoverbindungen“ bezeichnet man eine Anzahl stickstoffhaltiger aromatischer Verbindungen, welche sich von der zweiwerthigen Gruppe

—N=N— derartig ableiten, dass die eine Affinität derselben durch einen einwerthigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch eine einwerthige, elektronegative Gruppe gesättigt ist, z. B.:

$C^6H^5 . N = N . Cl$ Diazobenzolchlorid,
$C^6H^5 . N = N . O . NO^2$ Salpetersaures Diazobenzol,
$C^6H^5 . N = N . O . SO^3H$ Schwefelsaures Diazobenzol,
$C^6H^5 . N = N . OK$ Diazobenzolkalium.

Wie bereits S. 891 erörtert, wirkt salpetrige Säure auf primäre Monamine der Fettreihe derartig ein, dass die NH^2-Gruppe unter Entwickelung von Stickstoff direct durch die OH-Gruppe ersetzt wird, z. B.:

$$C^2H^5 . NH^2 + HNO^2 = N^2 + C^2H^5 . OH + H^2O.$$

Bei den aromatischen Amidoverbindungen findet dieser Vorgang in zwei Phasen statt, indem zunächst (bei 0^0) eine Diazoverbindung gebildet wird, welche beim Erwärmen, unter Abgabe des gesammten Stickstoffs, leicht in eine Hydroxylverbindung — Phenol — übergeführt werden kann, z. B.:

$$C^6H^5 . NH^2, HNO^3 + HNO^2 = C^6H^5 . N^2 . NO^3 + 2H^2O$$

Salpetersaures Anilin — Salpeters. Diazobenzol

$$C^6H^5 . N^2 . NO^3 + H^2O = C^6H^5 . OH + N^2 + HNO^3.$$

Salpeters. Diazobenzol — Phenol

Die Umwandlung der Diazoverbindungen in Phenole findet besonders glatt beim Erwärmen ihrer schwefelsauren Salze mit Wasser statt. Kocht man dieselben dagegen mit starkem Alkohol, so wird die Gruppe N^2 durch Wasserstoff ersetzt und in Folge dessen ein Kohlenwasserstoff gebildet, z. B.:

$$C^6H^5 . N^2 . HSO^4 + C^2H^5 . OH = C^6H^6 + N^2 + H^2SO^4 + C^2H^4O$$

Schwefels. Diazobenzol — Alkohol — Benzol — Aldehyd.

Erhitzt man die Platindoppelsalze der Diazoverbindungen (aus deren Lösungen durch Platinchlorid fällbar) mit Soda, so destilliren Monochlorsubstitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe über (siehe S. 885). Die gleiche Zersetzung wird durch Kochen der Diazoverbindungen mit Kupferchlorür und Salzsäure bewirkt. Kocht man die Tribromide der Diazoverbindungen, welche bei der Einwirkung von bromhaltiger Bromwasserstoffsäure auf ihre Nitrate entstehen, mit starkem Alkohol, oder die Diazoverbindungen selbst mit Kupferbromür, so werden Monobromsubstitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe gebildet, z. B.:

$$C^6H^5 . N^2 . Br^3 = C^6H^5Br + N^2 + Br^2$$

Diazobenzoltribromid — Brombenzol

$$2C^6H^5 . N{=}N . Cl + Cu^2Br^2 = 2C^6H^5Br + Cu^2Cl^2 + 2N.$$

Die entsprechenden Jodsubstitutionsproducte werden durch Kochen der Sauerstoffsalze der Diazoverbindungen mit Jodwasserstoff oder Jodkalium erzeugt, z. B.:

$$C^6H^5 . N^2 . HSO^4 + HJ = N^2 + H^2SO^4 + C^6H^5J$$

Schwefels. Diazobenzol — Jodbenzol.

Fügt man zu einer mit Cyankalium versetzten Kupfersulfatlösung Diazobenzolchlorid, so entstehen aromatische Nitrile: z. B.:

$$C^6H^5 . N{=}N . Cl + KCN = C^6H^5 . CN + KCl + N^2.$$

Mit primären und secundären aromatischen Monaminen vereinigen sich die Salze der Diazoverbindungen direct zu Diazoamidoverbindungen, z. B.:

$$C^6H^5.N^2.NO^3 + 2C^6H^5.NH^2 = C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5 + C^6H^5.NH^2, HNO^3$$
Salpeters. Diazobenzol Anilin Diazoamidobenzol Salpeters. Anilin.

Letztere Verbindungen entstehen direct, wenn salpetrige Säure auf eine alkoholische oder ätherische Lösung des betreffenden aromatischen Monamins einwirkt, z. B.:

$$2C^6H^5.NH^2 + HNO^2 = 2H^2O + C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5$$
Anilin Diazoamidobenzol.

Die Diazoamidoverbindungen sind meist gelbe, neutrale Körper, die sich nicht mit Säuren verbinden. Bei der Einwirkung von Agentien verhalten sie sich den Diazoverbindungen sehr ähnlich. Die Diazoamidoverbindungen erleiden unter gewissen Bedingungen (Stehen mit Alkohol oder durch Einwirkung einer geringen Menge salzsauren Anilins) leicht eine Umlagerung zu Amidoazokörpen, z. B.:

$$C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5 = C^6H^5.N^2.C^6H^4.NH^2$$
Diazoamidobenzol Amidoazobenzol.

Die Amidoazoverbindungen entstehen direct bei der Einwirkung tertiärer aromatischer Monamine auf Diazoverbindungen (primäre und secundäre Monamine erzeugen Diazoamidoverbindungen, siehe oben), z. B.:

$$C^6H^5.N^2.NO^3 + C^6H^5.N(CH^3)^2 = C^6H^5.N^2.C^6H^4.N(CH^3)^2 + HNO^3.$$
Salpeters. Diazobenzol Dimethylanilin Amidoazodimethylbenzol

Die Salze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische, farblose, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Körper, welche wenig beständig sind. Sie bräunen sich an der Luft und zersetzen sich im trockenen Zustande beim Erhitzen oder durch Schlag, bisweilen scheinbar auch ohne äussere Veranlassung unter heftiger Explosion. Man lasse daher grössere Mengen als 0,1 bis 0,2 g der Diazobenzolsalze nicht trocken werden! Die Diazoverbindungen sind sehr reactionsfähige Körper, welche in der Theerfarbenindustrie (s. dort) mannigfache Verwendung finden.

Das salpetersaure Diazobenzol: $C^6H^5.N^2.NO^3$, und das schwefelsaure Diazobenzol: $C^6H^5.N^2.HSO^4$, bilden farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie entstehen, wenn man zu den entsprechenden Anilinsalzen, welche mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser versetzt sind, so lange unter sorgfältiger Eiskühlung Salpetrigsäureanhydrid leitet, bis eine Probe auf Zusatz von Kalilauge kein Anilin mehr abscheidet, und man hierauf die Flüssigkeit mit absolutem Alkohol versetzt. Zur Darstellung der Umwandlungsproducte des Diazobenzols (oder anderer Diazoverbindungen) kann man das betreffende Diazobenzolsalz auch in der Weise darstellen, dass man bei 0° auf eine Lösung von Anilin in zwei Aequivalenten verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure die Lösung einer äquivalenten Menge Kalium- oder Natriumnitrit einwirken lässt, z. B.:

$$C^6H^5.NH^2, HNO^3 + HNO^3 + KNO^2 = C^6H^5.N{=}N.NO^3 + KNO^3 + H^2O.$$
Anilinnitrat Diazobenzolnitrat

Das Diazobenzol: $C^6H^5.N^2.OH$, aus Diazobenzolkalium (durch concentrirte Kalilauge aus Diazobenzolnitrat als gelbe Flüssigkeit ausscheidbar) durch Essigsäure abgeschieden, ist ein unbeständiges Oel.

Diazobenzolchlorid: $C^6H^5.N^2.Cl$, kann auch aus einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von salzsaurem Anilin, die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und auf + 5° C. abgekühlt ist, durch allmäligen Zusatz einer äquivalenten Menge Amylnitrit krystallinisch erhalten werden.

Diazobenzolsulfosäure: $C^6H^5 . N^2 . SO^3H$. Das Kaliumsalz derselben entsteht beim Eintragen von salzsaurem oder salpetersaurem Diazobenzol in eine gesättigte, mit Eis gekühlte, neutrale oder schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt (vergl. unten). Durch Eintragen des auf diese Weise gebildeten Kaliumsalzes in überschüssige verdünnte Schwefelsäure wird die freie Diazobenzolsulfosäure abgeschieden. Farblose, allmälig sich röthlich färbende Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in Wasser von 60 bis 70° C. leicht löslich sind.

Das Diazoamidobenzol: $C^6H^5 . N^2 . NH . C^6H^5$, Diazobenzol-Amidobenzol, bildet goldgelbe, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei 98° C. schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Das Diazoamidobenzol wird am leichtesten erhalten, wenn eine Lösung von 2 Mol. Anilin in verdünnter Salzsäure (3 Mol. HCl) unter sorgfältiger Abkühlung mit 1 Mol. KNO^2 und hierauf mit 2 Mol. Natriumacetat versetzt wird. Fügt man an Stelle von Natriumacetat Natronlauge zu, so scheidet sich das isomere Amidoazobenzol aus. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in kalter alkoholischer Lösung geht das Diazoamidobenzol in Phenylhydrazin über. Ueber dessen Darstellung siehe unten. Das durch moleculare Umlagerung des Diazoamidobenzols entstehende, in gelben Nadeln krystallisirende Amidoazobenzol: $C^6H^5 . N^2 . C^6H^4 . NH^2$, findet unter dem Namen Anilingelb Verwendung.

Das Toluidin, das Xylidin, das Phenylendiamin, ebenso deren Substitutionsproducte geben, entsprechend dem Anilin, ebenfalls Diazo- und Diazoamidoverbindungen.

f) Hydrazine.

Die als „aromatische Hydrazine" bezeichneten Verbindungen (vergl. S. 673) stehen in naher Beziehung zu den Diazoverbindungen. Sie leiten sich von dem Diamid: $H^2N—NH^2$ (s. S. 386), durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff durch einen einwerthigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest ab, z. B.:

$C^6H^5 . N{=}N . NO^3$	$C^6H^5 . HN—NH^2, HNO^3$
Salpeters. Diazobenzol	Salpeters. Phenylhydrazin.

Die aromatischen Hydrazine bilden einsäurige, stark reducirend wirkende Basen, die sich mit 1 Mol. einer einbasischen Säure direct zu Salzen vereinigen. Sie entstehen bei der Reduction der diazosulfonsauren Salze mittelst Zinkstaub und Essigsäure, z. B.:

$$C^6H^5 . N{=}N . SO^3K + H^2 = C^6H^5 . NH—NH . SO^3K$$

Diazobenzolsulfos. Kalium — Phenylhydrazinsulfos. Kalium.

Durch Kochen mit Salzsäure geht das zunächst gebildete sulfonsaure Salz in ein salzsaures Hydrazin und letzteres durch Kalilauge dann in die freie Verbindung über.

Phenylhydrazin: $C^6H^5 . HN—NH^2$. Zur Darstellung wird a) eine Lösung von 20 Thln. Anilin in 50 Thln. Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht und 80 Thln. Wasser mit der berechneten Menge Natriumnitrits (1 Mol., in der zweifachen Menge Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert) bei 0° versetzt und die so resultirende Lösung von Diazobenzolchlorid dann sofort in eine sorgfältig mit Eis gekühlte, gesättigte Lösung von neutralem Natriumsulfit (2 Mol. Na^2SO^3 auf 1 Mol. Anilin) unter Umrühren in kleinen Portionen, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, eingetragen. Das

nach einiger Zeit, nach Beendigung der Reaction, ausgeschiedene gelbe diazobenzolsulfosaure Natrium wird hierauf durch gelindes Erwärmen im Wasserbade grösstentheils wieder gelöst und sodann die Flüssigkeit mit Essigsäure und Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung versetzt. Die filtrirte Mischung ist hierauf zum Sieden zu erhitzen und mit $^1/_3$ Volum rauchender Salzsäure zu mischen. Aus dem ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin ist die freie Base durch Natronlauge abzuscheiden, durch Pottasche zu entwässern und schliesslich durch Rectification zu reinigen.

b) Zu einer Lösung von 10 Thln. Anilin in 200 Thln. concentrirter Salzsäure setzt man unter Abkühlung allmälig eine Lösung von 7,5 Thln. Natriumnitrit in 50 Thln. Wasser und hierauf eine Lösung von 45 Thln. Zinnchlorür in 45 Thln. concentrirter Salzsäure. Nach kurzer Zeit gesteht die Masse zu einem Krystallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin, aus dem, wie oben erörtert ist, die freie Base abgeschieden wird.

Dicke, monokline Tafeln, die bei 17,5°C. schmelzen und bei 241 bis 242°C. sieden. Bei 23° C. besitzt es ein specif. Gewicht von 1,097. Mit Wasser liefert es ein krystallisirtes, bei 24,1° C. schmelzendes Hydrat $2\,C^6H^5 . N^2H^3 + H^2O$. In kaltem Wasser ist das Phenylhydrazin wenig löslich, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Dasselbe ist eine einsäurige Base, die mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert. Es wirkt stark reducirend. Mit Aldehyden und Ketonen verbindet es sich unter Wasseraustritt zu Aldoximen und Acetoximen (siehe dort). Da letztere Verbindungen meist in Wasser schwer löslich sind, so benutzt man das Phenylhydrazin als Reagens zu deren Kennzeichnung (1 Thl. salzsaures Phenylhydrazin und $1^1/_2$ Thle. Natriumacetat, frisch in 8 bis 10 Thln. Wasser gelöst).

Fehling'sche Kupferlösung führt das Phenylhydrazin in der Kälte in Benzol und Anilin, in der Wärme in Benzol, Phenol und Stickstoff über.

Para-Bromphenylhydrazin: $C^6H^4Br . N^2H^3$, aus Para-Bromanilin darstellbar, schmilzt bei 106°C.

Acetylphenylhydrazin: $C^6H^5 . HN{-}NH(C^2H^3O)$, ist als „Pyrodin oder Hydracetin" arzneilich empfohlen worden. Dasselbe wird durch Zusammenbringen von Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid gebildet. Farblose, sechsseitige, bei 128,5°C. schmelzende Prismen, welche sich grösstentheils ohne Zersetzung destilliren lassen. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

g) Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen leiten sich von der zweiwerthigen Gruppe $-N{=}N-$ derartig ab, dass die beiden freien Affinitätseinheiten je durch einwerthige aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, z. B.:

$$C^6H^5 . N{=}N . C^6H^5 \quad \text{Azobenzol.}$$

Sie entstehen durch Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, wogegen in saurer Lösung Amidokörper (s. S. 890) gebildet werden. Zur Erzeugung der Azokörper dient besonders alkoholische Kalilauge, Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, Zinkstaub und alkoholische Kalilauge etc., z. B.:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{2\,C^6H^5 . NO^2} + 8\,H = \underset{\text{Azobenzol}}{C^6H^5 . N^2 . C^6H^5} + 4\,H^2O.$$

Neben den eigentlichen Azokörpern entstehen hierbei noch Azooxy- und Hydrazoverbindungen, Körper, die ebenso wie die Azoverbindungen als intermediäre Reductionsproducte der Nitrokörper aufzufassen sind, z. B.:

$C^6H^5 . NO^2$	$C^6H^5 . N$ ⟩O	$C^6H^5 . N$	$C^6H^5 . NH$	$C^6H^5 . NH^2$
	|	‖	|	
$C^6H^5 . NO^2$	$C^6H^5 . N$	$C^6H^5 . N$	$C^6H^5 . NH$	$C^6H^5 . NH^2$
Nitrobenzol	Azooxybenzol	Azobenzol	Hydrazobenzol	Anilin.

Die Azooxyverbindungen gehen bei weiterer Reduction in Azo-, bezüglich Hydrazoverbindungen, die Hydrazoverbindungen durch gemässigte Oxydation in Azokörper über.

Die Azokörper entstehen ferner durch Oxydation primärer aromatischer Amidoverbindungen mittelst Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium in alkalischer Lösung, z. B.:

$$2\,C^6H^5 . NH^2 + 2\,O = 2\,H^2O + C^6H^5 . N^2 . C^6H^5$$

Anilin — Azobenzol.

Die Amidoverbindungen der Azokörper, die Amidoazokörper, entstehen leicht, wie S. 901 erörtert ist, durch moleculare Umlagerung der Diazoamidoverbindungen, sowie bei der Einwirkung tertiärer Amidokörper auf die Diazoverbindungen.

Die Azokörper sind gelb bis rothbraun gefärbte, krystallisirbare Verbindungen, welche sich nicht mit Säuren zu Salzen vereinigen. Die Amidoazoverbindungen finden wegen ihrer schönen Farben und wegen ihres intensiven Färbungsvermögens ausgedehnte Verwendung in der Farbentechnik (s. Theerfarbstoffe).

Azobenzol: $C^6H^5 . N^2 . C^6H^5$, entsteht durch Reduction von Nitrobenzol mittelst Natriumamalgam in alkoholischer Lösung; durch Destillation eines Gemisches gleicher Theile Nitrobenzol und Aetzkali in alkoholischer Lösung; durch Oxydation von salzsaurem Anilin mittelst Kaliumpermanganat; durch Eintragen von Nitrobenzol in eine Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge oder durch Einwirkung von Zinkstaub auf die mit etwas Natronlauge versetzte Lösung von Nitrobenzol in Alkohol. Man gewinnt es am einfachsten durch Destillation eines innigen Gemisches von 1 Thl. Azooxybenzol und 3 Thln. Eisenfeile. Es bildet rothe, rhombische Krystalle, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Es schmilzt bei 68° C. und siedet bei 293° C.

Azooxybenzol: $C^6H^5 . N$ | ⟩O $C^6H^5 . N$, wird neben Azobenzol, bei der Reduction des Nitrobenzols in alkalischer Lösung, besonders durch Natriumamalgam, gebildet. Zur Darstellung desselben fügt man 30 Thle. Nitrobenzol zu einer Lösung von 10 Thln. Natrium in 250 Thln. Methylalkohol, kocht 5 bis 6 Stunden lang am Rückflusskühler, destillirt dann den Methylalkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das allmälig erstarrende Azooxybenzol aus Ligroin um. Es krystallisirt in gelben, rhombischen, bei 36° C. schmelzenden Nadeln. Reducirende Agentien führen es in Azo-, bezüglich Hydrazobenzol und schliesslich in Benzidin (siehe unten) über.

Hydrazobenzol: $C^6H^5 . NH$ | $C^6H^5 . NH$, entsteht durch Reduction von Azo- und Azooxybenzol mittelst Schwefelammonium. Es krystallisirt in farblosen, bei 131° C. schmelzenden Tafeln. Durch Säuren geht es in das isomere, stark basische, in silberglänzenden, bei 122° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Benzidin: $NH^2 . C^6H^4—C^6H^4 . NH^2$, Diamidodiphenyl, über:

$$\begin{array}{c} C^6H^5 . NH \\ | \\ C^6H^5 . NH \end{array} = \begin{array}{c} C^6H^4 . NH^2 \\ | \\ C^6H^4 . NH^2 \end{array}.$$

Das Benzidin ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Es ist eine zweisäurige Base. Wird zu der wässerigen Lösung Kaliumdichromatlösung gesetzt, so scheiden sich tiefblaue Nadeln von Benzidinchromat: $C^{12}H^8(NH^2)^2, H^2CrO^4$, ab.

b) Sulfosäuren, Sulfonsäuren.

Wird das Benzol und seine Homologen mit concentrirter oder mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, so findet mit Leichtigkeit, unter Austritt von Wasser, der Ersatz eines oder mehrerer, am Benzolkern befindlicher Wasserstoffatome durch die einwerthige Sulfogruppe: SO^3H, statt, z. B.:

$$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + H^2SO^4 = H^2O + \underset{\text{Benzolsulfosäure.}}{C^6H^5 . SO^3H}$$

In den auf diese Weise entstehenden aromatischen Sulfonsäuren oder Sulfosäuren ist, wie in den entsprechenden Verbindungen der Fettkörperclasse (siehe S. 561), der Schwefel der einwerthigen SO^3H-Gruppe direct an Kohlenstoff gebunden.

Die Sulfosäuren der Benzolreihe sind ebenso wie die der Fettreihe sehr beständige Verbindungen. Durch Kochen mit Aetzalkalien erleiden sie keine Veränderung; beim Schmelzen damit gehen sie in Phenole über, z. B.:

$$C^6H^5 . SO^3K + KOH = K^2SO^3 + C^6H^5 . OH.$$

Durch Destillation mit Cyankalium werden sie in aromatische Nitrile (vergl. S. 696) verwandelt, z. B.:

$$C^6H^5 . SO^3K + KCN = K^2SO^3 + C^6H^5 . CN.$$

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Kohlenwasserstoffe oder auch durch directe Substitution der Sulfosäuren selbst, werden substituirte Sulfosäuren gebildet.

Benzolsulfosäure: $C^6H^5.SO^3H + 1\frac{1}{2} H^2O$, entsteht beim Erwärmen gleicher Theile Benzol und concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser, Sättigen desselben mit Basisch-Bleicarbonat und Zerlegen des so gebildeten, in Wasser löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt in kleinen, zerfliesslichen Tafeln. Sie ist eine starke, einbasische Säure.

Benzoldisulfosäuren: $C^6H^4(SO^3H)^2$, werden als Meta- und Paraverbindung gebildet beim Erhitzen von Benzol oder von Benzolmonosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° C. Man trennt dieselben mit Hülfe ihrer Kaliumsalze. Durch längeres Erhitzen geht die Metasäure in die Parasäure über. Die Orthosäure wird erhalten durch Ueberführung der Metamidobenzoldisulfosäure in die Diazoverbindung und Kochen der letzteren mit Alkohol.

Toluolsulfosäuren: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^3H\end{cases}$, entstehen durch Lösen von Toluol in Schwefelsäure. Es wird hierbei die Ortho-, Meta- und Paraverbindung gebildet.

In naher Beziehung zu den aromatischen Sulfosäuren stehen die Sulfinsäuren, die Sulfone (vergl. S. 280) und die Disulfoxyde:

$C^6H^5 . SO^3H$	$C^6H^5 . SO^2H$	$(C^6H^5)^2SO^2$	$(C^6H^5)^2S^2O^2$
Benzolsulfosäure	Benzolsulfinsäure	Benzolsulfon	Benzoldisulfoxyd.

Die Sulfinsäuren entstehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder von Zinkstaub auf die ätherische Lösung der Chloride der Sulfonsäuren; die Sulfone bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, und die Disulfoxyde durch Erhitzen der Sulfinsäuren mit Wasser.

Benzolsulfinsäure: $C^6H^5.SO^2H$, bildet farblose, glänzende, bei 68° C. schmelzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Benzolsulfon: $(C^6H^5)^2SO^2$, (Sulfobenzid), bildet rhombische, schwer lösliche, bei 128° C. schmelzende Tafeln. Benzoldisulfoxyd: $(C^6H^5)^2S^2O^2$, krystallisirt in monoklinen, bei 45° C. schmelzenden Prismen, die in Wasser unlöslich sind.

i) Phenole.

Als Phenole bezeichnet man solche aromatische Hydroxylderivate, welche sich vom Benzol und seinen Homologen durch Ersatz von Wasserstoff am Benzolkern durch Hydroxyl: OH, ableiten, z. B.:

$C^6H^5.OH$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\OH\end{matrix}\right.$
Benzophenol	Kresole	Dioxybenzole	Dioxytoluole.

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen unterscheidet man entsprechend den Alkoholen (s. S. 167) zwischen ein-, zwei- und mehratomigen Phenolen.

I. Einatomige Phenole.

$C^6H^5.OH$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^2\left\{\begin{matrix}(CH^3)^3\\OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\\OH\end{matrix}\right.$
Benzophenol	Kresole	Xylenole	Mesitole Pseudocumenole	Cymophenole.

Die einatomigen Phenole unterscheiden sich von den einatomigen Alkoholen (s. S. 169 u. f.) einestheils durch ihren säureartigen Charakter, anderentheils dadurch, dass sie bei der Oxydation weder einen Aldehyd, noch eine einbasische Säure, noch ein Keton liefern.

Die einatomigen Phenole kommen zum Theil fertig gebildet vor im schweren Steinkohlentheeröle, sowie in den Destillationsproducten des Holzes.

Künstlich können sie dargestellt werden:

1. Durch Kochen der schwefelsauren Salze der Diazokörper mit Wasser (s. S. 900).

2. Durch Schmelzen der ensprechenden Monosulfosäuren mit Kalihydrat (s. S. 905).

3. Durch Destillation aromatischer Alkoholsäuren mit Aetzkalk, z. B.:

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure}}{C^6H^4(OH)-CO.OH} + CaO = CaCO^3 + \underset{\text{Benzophenol.}}{C^6H^5.OH}$$

4. Durch Schmelzen der Monohalogensubstitutionsproducte des Benzols und seiner Homologen mit Kalihydrat, z. B.:

$$C^6H^5 . Cl + KOH = C^6H^5 . OH + KCl.$$
Chlorbenzol Benzophenol

Durch kochende Kalilauge werden die am Benzolkern sitzenden Halogenatome nur dann gegen OH ausgetauscht, wenn gleichzeitig Nitrogruppen vorhanden sind, und zwar um so leichter, je mehr NO^2-Gruppen zugegen sind.

5. Kohlenstoffreichere Phenole entstehen durch Erhitzen von Benzophenol mit Chlorzink und einatomigen Alkoholen auf 200° C., z. B.:

$$C^6H^5 . OH + C^4H^9 . OH = C^6H^4(C^4H^9) . OH + H^2O.$$
Benzophenol Isobutylalkohol Isobutylphenol

Glatter vollzieht sich diese Reaction, wenn eine Lösung des Phenols in Eisessig mit concentrirter Schwefelsäure und einem Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wird.

Die einatomigen Phenole besitzen den Charakter schwacher einbasischer Säuren; durch Einwirkung von Hydroxyden der Alkali- und der alkalischen Erdmetalle (nicht durch deren Carbonate) findet Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Metall statt. Kohlensäure und andere Säuren scheiden aus diesen Salzen die Phenole wieder ab.

Der Hydroxylwasserstoff der einatomigen Phenole kann auch durch Alkoholradicale — bei der Einwirkung von Jodalkyl auf obige Salze — und durch Säureradicale — bei Einwirkung der Säurechloride auf die Phenole oder deren Salze — ersetzt werden.

Phosphorpentachlorid führt die einatomigen Phenole in die Monochlorsubstitutionsproducte der entsprechenden Kohlenwasserstoffe über (s. S. 885). Phosphorpentasulfid wandelt sie in Thiophenole um, z. B.:

$$5C^6H^5 . OH + P^2S^5 = 5C^6H^5 . SH + P^2O^5.$$
Benzophenol Thiobenzophenol

Fügt man zu einer Lösung von Kaliumnitrit (5 Proc.) in concentrirter Schwefelsäure etwas Phenol (ein- oder mehratomige) und erwärmt vorsichtig auf 40 bis 50° C., so entstehen intensive Färbungen; mit Benzophenol zunächst eine braune, dann grüne und schliesslich blaue Färbung (Liebermann's Reaction). Diese Reaction lässt sich auch zur Charakterisirung organischer Nitrosoverbindungen benutzen, indem man letztere mit einer Lösung von Benzophenol (0,5 g) in concentrirter Schwefelsäure (2 bis 3 ccm) gelinde erwärmt.

Benzophenol: $C^6H^5.OH$.

Moleculargewicht: 94.

(In 100 Theilen, C: 76,60; H: 6,38; O: 17,02.)

Syn.: *Phenolum, Acidum carbolicum, Acidum phenylicum*, Phenol, Phenylalkohol, Phenylsäure, Carbolsäure, Oxybenzol, Hydroxybenzol.

Geschichtliches. Das Phenol ist im Jahre 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden und daher als Carbolsäure bezeichnet

worden. Im reinen Zustande stellte es Laurent im Jahre 1840 dar, es als Phenylhydrat oder als Phenylsäure bezeichnend. Der Name Phenol wurde von Gerhardt eingeführt. Fabrikmässig wird das Phenol seit dem Jahre 1859 — zuerst von Crace-Calvert — dargestellt.

Vorkommen. Das Benzophenol, gewöhnlich schlechtweg Phenol genannt, findet sich in beträchtlicher Menge im Steinkohlentheer vor. In geringerer Menge kommt es vor im Holz- und Braunkohlentheer, in den Destillationsproducten einiger Harze, im Castoreum, im Stamm und in den Nadeln von *Pinus silvestris*, im Harn der Pflanzenfresser, im menschlichen Harn (als Phenylschwefelsäure, etwa 0,0004 Proc.), in den Faeces etc.

Bildung. Das Phenol entsteht in kleiner Menge bei der Fäulniss der Eiweisskörper, sowie beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat. Es wird ferner gebildet beim Destilliren von Glycerin mit Chlorcalcium, durch Oxydation des Benzols mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon, beim Leiten von Luft in siedendes Benzol, welches mit etwas Al^2Cl^6 versetzt ist, sowie nach den im Vorstehenden angegebenen allgemeinen Bildungsweisen.

Darstellung. Zur fabrikmässigen Darstellung des Phenols dienen die zwischen 160 und 200°C. überdestillirenden Antheile des schweren Steinkohlentheeröls. Um aus diesem Oel das Phenol zu extrahiren, mischt man es, nachdem es durch ein- oder zweimalige Rectification noch möglichst daran angereichert ist, mit starker Natronlauge. In letzterer löst sich das Phenol als Natriumsalz auf, wogegen die beigemengten Kohlenwasserstoffe, Harze etc., besonders nach darauf folgender Verdünnung mit Wasser, grösstentheils ungelöst bleiben und nach dem Absetzen als Oelschicht von der wässerigen Lösung leicht getrennt werden können. Zur weiteren Abscheidung harzartiger Stoffe lässt man alsdann die mit etwas Kalkmilch versetzte Phenollösung unter häufigem Umrühren einige Tage an der Luft stehen, trennt hieraut die abgeschiedenen Harze durch Coliren und versetzt endlich die geklärte Flüssigkeit mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{6}$ der zu ihrer Sättigung nothwendigen, zuvor durch einen Vorversuch ermittelten Menge Salz- oder Schwefelsäure. Es scheiden sich hierdurch zunächst braune, harzartige Substanzen, sowie die Homologen des Phenols, das Kresol, Xylenol etc. ab, wogegen das Phenol als Natriumsalz noch in Lösung bleibt. Nach Entfernung dieser Beimengungen wird das Phenol durch eine eben hinreichende Säuremenge aus dem Natriumsalz abgeschieden, das hierbei resultirende Oel sodann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und hierauf rectificirt. Die ersten wasserhaltigen Antheile des Destillates werden gesondert, um bei einer späteren Rectification wieder Verwendung zu finden, die später übergehenden Mengen werden dagegen in geeigneten Gefässen an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Ist die Masse grösstentheils erstarrt, so lässt man die flüssig gebliebenen Antheile abtropfen, presst die Phenolkrystalle, um sie hierauf, bisweilen nach vorhergegangener Behandlung mit wenig $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4, durch nochmalige Rectification und Auffangen des bei 182 bis 183°C. Uebergehenden noch weiter zu reinigen.

Das im Handel befindliche synthetische Phenol dürfte wohl durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Aetznatron dargestellt sein. Dasselbe bildet eine farblose, strahlig-krystallinische, bei 41 bis 42°C. schmelzende, bei

178° C. oder bei 181° C. (Thermometer ganz im Dampf) siedende Masse, welche sich von dem Steinkohlentheerphenol durch schwächeren Geruch und durch das Fehlen der Spuren von gewissen, dem Steinkohlentheer entstammenden Verunreinigungen vortheilhaft unterscheiden soll (?), im Uebrigen jedoch kaum Vorzüge vor den guten Marken des Steinkohlentheerphenols besitzt.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Petroleumäther kann das Phenol auch in lockeren, farblosen Krystallen erhalten werden: *Phenolum absolutum*.

Eigenschaften. Das Phenol bildet im reinen Zustande lange farblose Nadeln vom specif. Gewicht 1,066 bei 15° C. Es schmilzt im wasserfreien Zustande bei 42 bis 43° C., im wasserhaltigen wesentlich niedriger. Es siedet bei 182 bis 183° C. Im völlig reinen Zustande ist das Phenol unveränderlich an der Luft, das im Handel vorkommende zieht jedoch allmälig Feuchtigkeit an und nimmt gleichzeitig, vielleicht in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff und einer hierdurch bedingten Oxydation geringer Verunreinigungen (Pyridin-, Chinolinbasen?), eine röthliche Farbe an *). Das reine Phenol besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und in verdünnter Lösung (1 : 100) einen süsslichen, nur wenig brennenden und kratzenden Geschmack. Im reinen Zustande oder in concentrirter Lösung wirkt es ätzend und ruft auf der Haut weisse, allmälig rothbraun werdende Flecke hervor. Innerlich angewendet, wirkt es als Gift. In offener Schale verdampft es langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° C. Sein Dampf brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Mit wenig Wasser verbindet sich das Phenol zu einem bei + 16° C. schmelzenden Hydrate: $C^6H^5.OH + \frac{1}{2}H^2O$. Mit 14 Thln. Wasser von 15° C. liefert es eine klare, Lackmus nicht verändernde Lösung. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (1 : 4), Glycerin, Ammoniakflüssigkeit und ätzenden Alkalien ist es leicht löslich. Petroleumäther nimmt in der Kälte nur wenig davon auf, reichliche Mengen aber beim Erwärmen. Es eignet sich daher dieses Lösungsmittel zur Erzielung lockerer Phenolkrystalle.

Wird Phenol mit äquivalenten Mengen von Chloralhydrat, Chloralalkoholat, Butylchloralhydrat, Thymol, Campher, Borneol oder Menthol zusammengebracht, so tritt Verflüssigung des Gemisches ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenol ohne Erwärmung auf und führt es allmälig in Phenolsulfosäuren (s. unten) über. Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration und der Dauer der Einwirkung in Mono-, Di-, bezüglich Trinitrophenol (s. dort). Chlor führt das Phenol in Mono-, Di- und Trichlorphenole über. Brom ruft selbst in den verdünntesten, wässerigen Phenollösungen noch einen weissen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol: $C^6H^2Br^3.OH$

*) Nach Fabini rührt die Rothfärbung des Phenols von Phenerythen: $C^{30}H^{30}NO^4$, einem amorphen, geruch- und geschmacklosen, schwarzen Körper her, der sich in Phenol mit rother Farbe löst. Das Phenerythen soll bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ammoniak- und metallhaltiges Phenol, unter Wasserabspaltung, entstehen.

(OH:Br:Br:Br = 1:2:4:6), hervor. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol resultirt letztere Verbindung in seidenglänzenden, bei 92°C. schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, welche sich kaum in Wasser lösen: als „Bromol" arzneilich empfohlen —. Bei Anwendung von überschüssigem Brom wird neben Tribromphenol auch Tribromphenolbrom: $C^6H^2Br^3.OBr$, gebildet. Letzteres krystallisirt aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in gelben, bei 118° C. schmelzenden Nadeln.

Beim Leiten von Chlor in geschmolzenes Phenol wird Ortho- und Para-Chlorphenol: $C^6H^4Cl.OH$, gebildet, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können (Siedepunkt 176° und 217°C.). Das flüssige Ortho-Chlorphenol ist arzneilich empfohlen. Das Para-Chlorphenol schmilzt bei 37° C., das Meta-Chlorphenol, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Meta-Chloranilin darstellbar, schmilzt bei 28,5° C. und siedet bei 212° C. Beim Leiten von Bromdampf in Phenol oder dessen Lösung in Eisessig werden die entsprechenden Bromphenole: $C^6H^4Br.OH$, gebildet. (1,2: Siedepunkt 195°C.; 1,4: Schmelzpunkt 64°C.). Jod wirkt nicht direct auf Phenol ein; unter Mitwirkung von Jodsäure werden die drei isomeren Jodphenole: $C^6H^4J.OH$, gebildet. Ortho-Jodphenol schmilzt bei 43°C.; Meta-Jodphenol bei 40°C.; Para-Jodphenol bei 93°C.

Dijodphenoljod: $C^6H^3J^2.OJ$, wird unter der Bezeichnung „Annidalin" als Ersatz für Jodoform empfohlen. Dasselbe wird durch Eintragen einer Lösung von Jod-Jodkalium in eine auf 50 bis 60 C. erwärmte alkalische Phenollösung (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol und 4 Mol. KOH) erhalten. Der gebildete Niederschlag ist mit Wasser auszuwaschen und auf Thonplatten zu trocknen. Violettrothe, amorphe, geruchlose Masse, welche in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Auch andere Phenole liefern unter obigen Bedingungen ähnliche Verbindungen.

Durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung werden unter Lösung des Benzolkerns chlorhaltige Producte der Fettkörperclasse, die Säuren $C^6H^5ClO^4$ und $C^6H^5Cl^3O^4$, gebildet. Wird das Phenol der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat ausgesetzt, so wird ein Gemenge von Trichlorchinon: $C^6HCl^3O^2$, und Tetrachlorchinon: $C^6Cl^4O^2$, welche beide in gelben, glänzenden Blättern krystallisiren, gebildet.

Durch Oxydation des Phenols mit Kaliumpermanganat entstehen Diphenol: $C^{12}H^8(OH)^2$, Oxalsäure, Kohlensäure und Ameisensäure, in alkalischer Lösung (bei 0°) wird dagegen CO^2 und inactive Weinsäure gebildet; mit Chromsäure entsteht rothes Phenochinon: $C^6H^4O^2 + 2C^6H^5.OH$; mit Wasserstoffsuperoxyd Chinon, Hydrochinon und Brenzcatechin. Mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nimmt das Phenol allmälig eine blaue Färbung an.

Erhitzt man in einem Reagensglase zwei Tropfen Phenol mit zwei Tropfen Glycerin und zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig, bis die Bildung einer festen Masse in der Schmelze auftritt (etwa 120°C.), fügt dann nach dem Erkalten etwas Wasser und einige Tropfen Ammoniak zu, so löst sich die gebildete braungelbe Masse mit schön carminrother Farbe, in Folge der Bildung von Glycereïn: $C^9H^{10}O^2$ — Reaction auf Glycerin —. Zucker und ähnliche Substanzen verhindern durch Braunfärbung diese Reaction. Nöthigenfalls kann jedoch der Zucker zuvor durch Eindampfen mit etwas $Ca(OH)^2$ und Seesand und Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol-Aether entfernt werden. Der nach dem Verdunsten des Alkohol-Aetherauszuges verbleibende Rückstand ist dann, wie oben angegeben, zu prüfen.

Bei Schmelzen mit Kalihydrat geht das Phenol in Salicylsäure, Meta-Oxybenzoësäure und Diphenole: $C^{12}H^{8}(OH)^{2}$, vom Schmelzp. 123, bezüglich 190° C. über. Beim Schmelzen mit Natronhydrat werden Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin gebildet.

Phosphorpentasulfid führt das Phenol in ein Gemisch von Thiophenol: $C^{6}H^{5}.SH$ (Phenylmercaptan), und Phenylsulfid: $C^{6}H^{5}.S.C^{6}H^{5}$, über, Verbindungen, welche farblose, unangenehm riechende, bei 168° C., bezüglich bei 292° C. siedende Flüssigkeiten bilden.

Da organisirte Fermente und niedere Organismen schon durch kleine Phenolmengen getödtet werden, so wirkt das Phenol antiseptisch und hindert in Folge dessen die Fäulniss und Verwesung organischer Stoffe. Das Conserviren der Fleischwaaren durch Räuchern oder Bestreichen mit rohem Holzessig beruht im Wesentlichen nur auf einer Aufnahme von Phenol.

Erkennung. Ist die Menge des Phenols keine allzu geringe, so wird sich die Anwesenheit desselben schon durch den eigenartigen Geruch kennzeichnen. Fügt man zu einer wässerigen Phenollösung eine geringe Menge verdünnter Eisenchloridlösung, so tritt, unter Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür, wenn die Verdünnung 1:1000 nicht wesentlich überschreitet, eine blauviolette Färbung ein. Durch Glycerinzusatz verschwindet die Färbung wieder. Die Lösung von 2 Thln. Phenol in 1 Thl. Alkohol wird durch Eisenchloridlösung grün, beim Verdünnen mit Wasser jedoch violett gefärbt.

Setzt man zu neutraler oder doch nur schwach saurer, wässeriger Phenollösung gesättigtes Bromwasser, so findet selbst noch bei einer über 1:50000 hinaus liegenden Verdünnung eine Abscheidung von weissem Tribromphenol (s. oben) statt. Der Tribromphenolniederschlag tritt bei grösserer Concentration zunächst in käsigen Flocken, bei stärkerer Verdünnung als milchige Trübung, die bei den stärksten Verdünnungen (1:100000) erst allmälig eintritt, auf. Nach kürzerer oder längerer Zeit nimmt das abgeschiedene Tribromphenol körnige, mikrokrystallinische Form an. In verdünnter Kalilauge löst es sich auf; ein Zusatz von Säure in geringem Ueberschuss scheidet es wieder ab. Unter dem Mikroskop erscheint das Tribromphenol, namentlich nach dem freiwilligen Verdunsten aus Alkohol, in feinen, zuweilen federartig vereinigten Nadelbüscheln.

Fügt man zu einer wässerigen Phenollösung etwa $^{1}/_{3}$ Volum 10- bis 15 procentiger, oxydsalzfreier Quecksilberoxydulnitratlösung (*Liqu. hydrarg. nitr. oxydul.* siehe I. anorgan. Theil, S. 978) und erhitzt 1 bis 2 Minuten zum Kochen, so tritt nach dem Zusatz einer Spur Kaliumnitritlösung eine mehr oder minder intensive Rothfärbung ein. Kocht man ferner wässerige Phenollösung mit möglichst neutraler Quecksilberoxydnitratlösung und fügt alsdann eine Spur Kaliumnitritlösung zu, so macht sich noch bei einer Verdünnung von 1:100000 eine Rothfärbung der Mischung bemerkbar.

Mischt man 1 bis 1,5 ccm verdünnter Phenollösung (bis 1 : 100000) mit 1 bis 3 Tropfen Aethylnitrit enthaltendem, neutralem *Spiritus aetheris nitrosi* und unterschichtet dann die Mischung mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich eine rosenrothe Zone. Eine ähnliche Färbung tritt auch ein, wenn verdünnte Phenollösung über concentrirter Schwefelsäure, der eine geringe Menge rother rauchender Salpetersäure zugesetzt ist, geschichtet wird. Beim Umschwenken färbt sich gewöhnlich die ganze Mischung intensiv roth. Auch beim Erwärmen mit etwas Millon'schem Reagens (s. I. anorgan. Theil, S. 978) färbt sich sehr verdünnte Phenollösung (noch 1 : 100000 und mehr) schön roth.

Versetzt man ferner eine wässerige Phenollösung mit einer kleinen Menge wässerigen Ammoniaks (1 bis 3 Tropfen Salmiakgeist auf 5 bis 10 g verdünnter Phenollösung) und hierauf mit etwas frischem Bromwasser, so tritt bis zu einer Verdünnung von 1 : 10000 eine mehr oder minder intensive, sehr stabile Blaufärbung ein. Auf Zusatz von Säuren geht der blaue Farbstoff in einen rothen über. An Stelle von Bromwasser kann auch Bromdampf, den man zur ammoniakalischen Phenollösung zutreten lässt, Verwendung finden. Auch beim Erwärmen von ammoniakalischer Phenollösung mit wenig Natriumhypochloritlösung tritt eine ähnliche Blaufärbung ein.

Durch längeres Kochen mit Salpetersäure kann auch das Phenol in Pikrinsäure übergeführt und letztere alsdann nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung weiter charakterisirt werden (s. dort).

Taucht man einen mit verdünnter Phenollösung getränkten Fichtenspan längere Zeit in Salzsäure von 12,5 Proc. und setzt ihn dann dem Sonnenlichte aus, so färbt er sich (in Folge seines Gehaltes an Coniferin) blau.

Anwendung. Das Phenol findet wegen seiner antiseptischen und desinficirenden Eigenschaften eine ausgedehnte Anwendung zu medicinischen Zwecken und zur Desinfection. Es dient ferner zur Darstellung von Pikrinsäure, von Rosolsäure, Fluoresceïn und anderen Theerfarbstoffen, sowie im rohen Zustande zum Imprägniren von Holz etc.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Phenol, *Acidum carbolicum crystallisatum purissimum, Phenolum purissimum s. absolutum*, bilde eine weisse oder doch nur blassröthliche, feste, krystallinische Masse oder lose Krystalle von gleicher Eigenschaft, welche bei 40 bis 42° C. schmelzen und sich bei 15° C. in der 15fachen Menge Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit lösen. Ein Gehalt an Kresol oder anderen Homologen des Phenols würde einestheils den Schmelzpunkt herabdrücken, anderentheils die Löslichkeit in Wasser vermindern.

Auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt, verflüchtige sich die Carbolsäure vollständig.

Rohe Carbolsäure. Unter dem Namen rohe Carbolsäure (siehe auch rohes Kresol) kommen im Handel speciell zu Desinfectionszwecken gelb- bis schwarzbraune, nicht selten sehr unangenehm riechende Flüssigkeiten verschiedenen Ursprungs und verschiedenen Werthes vor. Ausser Phenol und besonders seinen Homologen, den einzig wirksamen Bestandtheilen, enthält die rohe Carbolsäure häufig Kohlenwasserstoffe, Harze etc. Der Werth der rohen

Carbolsäure bemisst sich nach dem Gehalte an Phenolen und nach dem Geruche. Um den Phenolgehalt annähernd zu bestimmen, bringe man 10 ccm einer gut durchschüttelten Durchschnittsprobe in einen graduirten, 100 ccm fassenden Cylinder, füge 10 ccm Petroleumäther und 80 cmm einer Mischung aus gleichen Theilen Natronlauge von 15 Proc. und Wasser zu und schüttele die Mischung tüchtig durch. Aus dem in der Natronlauge unlöslichen Antheile ergiebt sich nach Abzug der 10 ccm Petroleumäther der Gehalt an Kohlenwasserstoffen, Harzen etc. Letzterer betrage für die angewendeten 10 ccm roher Carbolsäure nicht mehr als 1 ccm. Der Zusatz des Petroleumäthers, welcher eine raschere und schärfere Trennung der beiden Schichten bewirken soll, kann eventuell auch unterbleiben.

Die von den Kohlenwasserstoffen etc. in geeigneter Weise (Scheidetrichter) getrennte alkalische Phenollösung werde hierauf in einem graduirten, 200 ccm fassenden Cylinder mit roher Salzsäure übersättigt, der Mischung 40 g Kochsalz zugesetzt und dieselbe einige Zeit geschüttelt. Nach vollständiger Klärung betrage die Menge der als gelbbraunes Oel ausgeschiedenen Phenole annähernd 9 ccm. Der Kochsalzzusatz ermöglicht eine nahezu vollständige Ausscheidung der Phenole; das Fehlende wird dadurch ausgeglichen, dass die abgeschiedenen Phenole stets noch etwas Wasser enthalten.

Die abgeschiedenen Phenole müssen sich mit der 100fachen Menge Wasser zu einer Flüssigkeit lösen, die durch Eisenchloridlösung violett gefärbt wird. Die Violettfärbung pflegt um so schneller wieder zu verschwinden, je grösser die Menge der vorhandenen Homologen des Benzophenols (Kresole etc.) ist.

Die rohen Carbolsäuren aus Steinkohlen- und Holztheer sind denen aus Braunkohlentheer, welche sich durch einen penetranten, unangenehmen Geruch kennzeichnen, vorzuziehen.

Als verflüssigtes Phenol, *Acidum carbolicum liquefactum*, bezeichnet die *Pharm. germ. Ed. III.* ein Gemisch von 10 Thln. reinen, krystallisirten Phenols und 1 Thl. Wasser. Klare, farblose Flüssigkeit von 1,068 specif. Gewicht bei 15° C. 10 ccm dieses verflüssigten, 90,9 Thle. $C^6H^5.OH$ enthaltenden Phenols sollen durch Zusatz von 2,3 ccm Wasser nicht bleibend getrübt werden, wohl aber durch weiteren Zusatz von 8 bis 10 Tropfen Wasser. Letztere Mischung kläre sich auf weiteren Wasserzusatz zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit; hierzu sei nicht weniger als 135 ccm und nicht mehr als 140 ccm Wasser (Nachweis von Kresolen, s. S. 912) erforderlich. Nach Th. Salzer vermögen sich (bei 20° C.) 10 g verflüssigter Carbolsäure von:

Proc. $C^6H^5.OH$:	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80
mit Grammen H^2O:	2,3	2,2	2,0	1,9	1,8	1,6	1,5	1,35	1,2	1,1	0,9	0,8

klar zu mischen.

Specifisches Gewicht wasserhaltigen Phenols bei 15° C. nach Schlickum:

Proc. $C^6H^5.OH$:	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80
Specif. Gewicht:	1,069	1,068	1,067	1,066	1,065	1,064	1,063	1,062	1,061	1,060	1,059	1,058	1,057.

Quantitative Bestimmung des reinen Phenols. Die quantitative Bestimmung des Phenols beruht auf der Ueberführung desselben in Tribromphenol und Wägung letzterer Verbindung. Zu diesem Zwecke versetze man die zu bestimmende wässerige Phenollösung unter Umrühren mit frischem Bromwasser im geringen Ueberschuss, lasse einige Zeit absetzen, sammele das ausgeschiedene Tribromphenol auf einem gewogenen Filter (s. I. anorgan.

Theil, S. 245), wasche es mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus und wäge es nach dem Trocknen bei 80° C. 331 Gewthle. Tribromphenol: $C^6H^2Br^3 . OH$, entsprechen alsdann 94 Gewthln. Phenol: $C^6H^5 . OH$.

Um das Phenol maassanalytisch zu bestimmen, bedient man sich einer wässerigen Lösung von 5,95 g getrockneten Bromkaliums zu 1000 ccm, sowie einer wässerigen Lösung von 1,67 g reinen, zuvor getrockneten Kaliumbromats zu 1000 ccm. Von dem zu prüfenden Phenol wäge man genau 10 g ab, löse diese Menge in Wasser zu 500 ccm und verdünne 50 ccm dieser Lösung (= 1 g Phenol) mit Wasser zu 1000 ccm.

Von letzterer Phenollösung (1 : 1000) bringe man 40 ccm in ein mit Glasstopfen verschliessbares Gefäss, füge je 50 ccm obiger Bromkalium- und Kaliumbromatlösung, sowie 5 ccm concentrirter Schwefelsäure zu und lasse die Mischung nach dem Umschwenken 10 bis 15 Minuten lang verschlossen stehen. Hierauf setze man 10 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) zu und titrire das ausgeschiedene Jod nach einigen Minuten mittelst $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (vergl. I. anorgan. Theil, S. 262).

Nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad \underset{\substack{595\\(5{,}95\,g)}}{5\,KBr} + \underset{\substack{167\\(1{,}67\,g)}}{KBrO^3} + 3\,H^2SO^4 = \underset{\substack{480\\(4{,}8\,g)}}{6\,Br} + 3\,K^2SO^4 + 3\,H^2O$$

werden aus einem Gemisch von 50 ccm obiger Bromkaliumlösung (= 0,2975 g KBr) und 50 ccm obiger Kaliumbromatlösung (= 0,0835 g $KBrO^3$) durch Schwefelsäure 0,24 g Brom frei gemacht. Diese 0,24 g Brom vermögen jedoch 0,047 g Phenol: $C^6H^5 . OH$, in Tribromphenol: $C^6H^2Br^3 . OH$, überzuführen:

$$\text{II.}\quad \underset{94}{C^6H^5 . OH} + \underset{480}{6\,Br} = C^6H^2Br^3 . OH + 3\,HBr$$

$$480 : 94 = 0{,}24 : x; \quad x = 0{,}047.$$

Unter obigen Bedingungen wird die Mischung jedoch noch einen Ueberschuss an Brom enthalten, welcher eine äquivalente Menge Jod abscheidet, die dann durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat ermittelt wird:

$$\underset{160}{2\,Br} + 2\,KJ = 2\,KBr + \underset{254}{2\,J}$$

$$2\,[\underset{496}{Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O}] + \underset{254}{2\,J} = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O.$$

Nach letzteren Gleichungen entsprechen 496 Thle. $Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$: 254 Thln. J, und 160 Thln. Br, oder 24,8 g $Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$ = 1000 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 12,7 g J oder 8 g Br. Jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, welches zu obiger Titration verbraucht wird, entspricht somit 0,008 g Brom.

Hat man auf diese Weise den Ueberschuss an Brom, d. h. das durch das in 40 ccm Phenollösung vorhandene Phenol nicht gebundene Brom ermittelt, so ist letztere Menge nur von 0,24 g abzuziehen und aus der Differenz, unter Berücksichtigung der Gleichung II., dann die entsprechende Phenolmenge zu berechnen.

Beispiel. Angenommen, es seien unter obigen Bedingungen 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht worden, so hätte das in 40 ccm Phenollösung (1 : 1000) enthaltene Phenol 0,24 — (5 × 0,008) = 0,20 g Brom gebunden. Jene 40 ccm Phenollösung würden somit 0,03917 g $C^6H^5 . OH$, oder 1000 ccm Phenollösung (= 1 g der zu prüfenden Carbolsäure) 0,9792 g $C^6H^5 . OH$ enthalten, entsprechend 97,92 Proc.:

$$480 : 94 = 0{,}2 : x; \qquad x = 0{,}03917$$
(6 Br) ($C^6H^5.OH$)
$$40 : 0{,}03917 = 1000 : x; \qquad x = 0{,}9792.$$

Das durch den Bromüberschuss gebildete Tribromphenolbrom: $C^6H^2Br^3.OBr$, ist unter obigen Bedingungen ohne Einfluss, da es durch das Jodkalium, unter Abscheidung von Jod, zersetzt wird.

Um den Phenolgehalt in Verbandstoffen zu bestimmen, extrahire man 10 g einer Durchschnittsprobe in einem $^1/_2$-Literkolben durch häufiges Umschütteln mit etwa 400 g Wasser, fülle die Lösung auf 500 ccm oder so weit auf, dass etwa eine Phenollösung 1 : 1000 resultirt, messe dann von letzterer 40 ccm ab und titrire, wie oben erörtert ist.

Die maassanalytische Bestimmung des Phenols kann nach Messinger und Vortmann auch in folgender Weise zur Ausführung gelangen: 2 bis 3 g des zu untersuchenden Phenols werden in einem 250 ccm-Kolben in 20 bis 30 g Natronlauge von 15 Proc. gelöst und diese Lösung mit Wasser zu 250 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden hierauf in einem Kölbchen auf etwa 60° C. erwärmt und dann mit soviel $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung versetzt, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist. Hierdurch scheidet sich roth gefärbtes Dijodphenoljod: $C^6H^3J^2.OJ$, ab. Nach dem Erkalten säuert man die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 250 ccm, filtrirt und titrirt in 100 ccm des Filtrats das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. Nach der Gleichung:

$$\underset{(94)}{C^6H^5.OH} + \underset{(762)}{6J} = C^6H^3J^2.OJ + 3HJ$$

entsprechen 762 g verbrauchten Jods: 94 g Phenol oder 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung: 0,0015666 g Phenol.

Nachweis des Phenols im Harn etc. Um das Phenol im Harn nachzuweisen, säure man 50 ccm davon mit Schwefelsäure an und destillire davon unter sorgfältiger Abkühlung etwa die Hälfte ab. Das vorhandene Phenol befindet sich alsdann im Destillate und kann hierin, wie oben erörtert, erkannt werden. Es ist hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass auch der normale Harn eine Verbindung enthält, die unter diesen Bedingungen Spuren von Phenol liefert — Phenylschwefelsäure —; man führe daher zum Vergleiche die nämliche Reaction unter analogen Bedingungen mit normalem Harn aus (vergl. auch S. 754).

Die Abscheidung des Phenols aus anderen Untersuchungsobjecten ist in einer ähnlichen Weise durch Destillation — eventuell nach sorgfältiger Zerkleinerung und entsprechender Verdünnung — zu bewirken, wie die aus dem Harn.

Soll Fluss- oder Trinkwasser auf Verunreinigungen mit phenolhaltigen Abfällen der Leuchtgasfabrikation, Theerdestillation etc. geprüft werden, so unterwerfe man ein grösseres Quantum davon, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, der Destillation und prüfe die ersten Antheile des Destillates, wie oben erörtert.

Abkömmlinge des Benzophenols.

α) **Phenylate.** Wie bereits S. 907 erwähnt, kann das Hydroxylwasserstoffatom des Phenols durch Alkali- und alkalische Erdmetalle ersetzt werden. Die hierdurch entstehenden salzartigen Verbindungen werden als Phenylate bezeichnet. Sie werden gebildet durch Lösen der betreffenden Metalle in reinem

Phenol (in einer Wasserstoffatmosphäre) oder durch Eintragen von Phenol in die Lösungen der betreffenden, in äquivalenter Menge angewendeten Hydroxyde. Kohlensäure scheidet aus den Phenylaten das Phenol wieder ab.

Kaliumphenylat: $C^6H^5.OK$, Phenolkalium, bildet weisse, leicht lösliche Nadeln. Eine Lösung von 100 Thln. Phenol in 175 Thln. Kalilauge von 1,330 bis 1,334 specif. Gewicht enthält circa 50 Proc. $C^6H^5.OK$ oder 36,3 Proc. $C^6H^5.OH$.

Natriumphenylat: $C^6H^5.ONa$, Phenolnatrium, gleicht der Kaliumverbindung. Eine Lösung von 100 Thln. Phenol in 130 Thln. Natronlauge von 1,330 bis 1,334 specif. Gewicht enthält circa 53 Proc. $C^6H^5.ONa$ oder 43,5 Proc. $C^6H^5.OH$. Der *Liquor Natrii carbolici Pharm. germ. Ed. I*, bereitet durch Lösen von 5 Thln. Phenol in einem Gemische von 1 Thl. Natronlauge von 1,330 bis 1,334 specif. Gewicht und 4 Thln. Wasser, ist als eine wässerige Lösung von Phenolnatrium und Phenol zu betrachten.

Ammoniumphenylat: $C^6H^5.ONH^4$, bildet sich als ein weisses sublimirbares Salz beim Einleiten von Ammoniakgas in Phenol. Eine wässerige Lösung desselben wird erhalten beim Lösen von Phenol (10 Thle.) in Ammoniakflüssigkeit (18 Thle.).

Calciumphenylat. Das Phenol scheint mit Calcium verschiedene, sehr leicht zersetzbare Verbindungen einzugehen. Der bisweilen zu Desinfectionszwecken benutzte Carbolkalk wird durch Eintragen von roher Carbolsäure in Kalkbrei oder in Kalkmilch bereitet.

Wismuthphenylat: $(C^6H^5.O)^2{=}Bi.OH + Bi^2O^3$ (?), soll ein violett gefärbtes, staubtrockenes, in Wasser nahezu unlösliches Pulver darstellen, von nahezu 80 Proc. Bi^2O^3-Gehalt.

Wismuthtribromphenylat: $(C^6H^2Br^3.O)^2{=}Bi.OH + Bi^2O^3$ (?), bildet ein gelbes, neutral reagirendes, geruch- und geschmackloses Pulver von circa 50 Proc. Bi^2O^3-Gehalt. Gegen Cholera empfohlen.

Basisch-Quecksilberphenylat: $(C^6H^5.O)^2Hg + HgO + H^2O$, bildet ein rothes, in Wasser unlösliches Pulver. Zur Darstellung desselben löst man 94 Thle. reinen Phenols und 56 Thle. geschmolzenen Kaliumhydroxyds in 1000 Thln. Wasser und trägt die filtrirte Lösung in eine Lösung von 271 Thln. Quecksilberchlorid in 8000 Thln. Wasser unter Umrühren ein. Den orangefarbenen Niederschlag sammelt man, wäscht ihn mit Wasser aus, bis das Filtrat kein Quecksilber mehr enthält, presst ihn und trocknet bei mässiger Wärme, unter Abschluss des Lichtes.

Quecksilberphenylat: $(C^6H^5.O)^2Hg$, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder farblose Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind. In kaltem Alkohol löst es sich wenig, dagegen in etwa 20 Thln. siedenden Alkohols. Das Quecksilber ist in dem Quecksilberphenylat sehr fest gebunden, so dass es direct nicht durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann. Durch Erwärmen mit Königswasser wird das Quecksilberphenylat unter Bildung von $HgCl^2$ zersetzt. Zur Darstellung dieses Präparats löse man 188 Thle. reinen Phenols und 56 Thle. geschmolzenen Kaliumhydroxyds unter Erwärmen in einer genügenden Menge Alkohol, vermische diese Lösung mit einer alkoholischen Lösung von 135 Thln. Quecksilberchlorid und verdampfe die Mischung unter Umrühren bis fast zur Trockne. Die restirende Masse rühre man hierauf mit heissem Wasser an, sammele den Niederschlag und wasche ihn zunächst mit reinem, schliesslich mit Essigsäure enthaltendem Wasser nach. Nach dem

Abpressen werde der Niederschlag bei mässiger Wärme getrocknet oder zuvor noch aus Alkohol umkrystallisirt (B. Fischer).

Phenolquecksilberacetat bildet farblose, zu kleinen, kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Durch Fällung der Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd mit Phenolnatrium und Lösen des entstandenen Niederschlages in heisser essigsaurer Quecksilberoxydlösung zu bereiten.

Phenolanilin: $C^6H^5.NH^2$, $C^6H^5.OH$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen eines äquivalenten Gemisches gleicher Molecüle Anilin und Phenol. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, phenolartig riechenden, bei 31° C. schmelzenden Blättchen. Es siedet bei 184,5° C.

β) **Alkylphenole**, Phenyläther. Die Alkylphenole entstehen bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Kaliumphenylat.

Der Methyl-Phenyläther: $C^6H^5.O.CH^3$, Anisol, ist eine farblose, ätherisch riechende, bei 155° C. siedende Flüssigkeit. Er wurde zuerst durch Destillation von Anissäure mit Baryumhydroxyd erhalten. Der Aethyl-Phenyläther: $C^6H^5.O.C^2H^5$, Phenetol, siedet bei 172° C. Letztere Verbindung entsteht auch beim Erhitzen concentrirter wässeriger Lösungen äquivalenter Mengen von Phenolnatrium und äthylschwefelsaurem Kalium am Rückflusskühler. Nach Genuss von Phenetol tritt im Harn die linksdrehende Chinäthonsäure: $C^{14}H^{18}O^9$, auf. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether.

Phenetolharnstoff: $CO<^{NH.C^6H^4.OC^2H^5}_{NH^2}$, Dulcin, Sucrol, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Harnstoff mit Para-Phenetidin (siehe S. 921) auf 160° C. Farblose, bei 173° C. schmelzende Nadeln von intensiv süssem Geschmack, welche in 800 Thln. kalten und 55 Thln. siedenden Wassers, sowie in 25 Thln. Alkohol löslich sind. Als Ersatz von Rohrzucker und von Saccharin empfohlen.

Der bei obiger Bereitungsweise gleichzeitig gebildete Diphenetolharnstoff: $CO(NH.C^6H^4.OC^2H^5)^2$, welcher nicht süss schmeckende, bei 225° C. schmelzende Nadeln bildet, die fast unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol sind, kann durch Erhitzen mit einer äquivalenten Menge Harnstoff auf 160° C. in Dulcin übergeführt werden.

Phenyläther: $C^6H^5.O.C^6H^5$, krystallisirt in farblosen, nach Geranium riechenden, bei 28° C. schmelzenden Nadeln. Er siedet bei 246° C. Er entsteht beim Erwärmen von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol, beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Al^2Cl^6, sowie bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Kupfer.

Kohlensäure-Phenyläther: $(C^6H^5)^2CO^3$, bildet seideglänzende, in Wasser unlösliche, bei 78° C. schmelzende Nadeln. Derselbe siedet bei 301 bis 302° C. Siehe auch S. 731.

Thiokohlensäure-Phenyläther: $(C^6H^5)^2CS^3$, durch Eintropfen von $CSCl^2$ in verdünnte Phenolnatriumlösung darstellbar, bildet glänzende, bei 106° C. schmelzende Blättchen (aus Alkohol).

Phenyl-Borsäure: $C^6H^5.O(BO)$ oder $C^6H^5.B(OH)^2$ (?), *Acidum phenyloboricum*, soll durch Einwirkung von $POCl^3$ auf ein Gemisch gleicher Molecüle Phenol und Borsäure darstellbar sein; weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches, antiseptisch wirkendes Pulver.

γ) **Nitrophenole**. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol werden je nach den obwaltenden Bedingungen in demselben 1, 2 und 3 Atome

Wasserstoff durch NO^2 ersetzt und hierdurch Mono-, Di- und Trinitrophenole gebildet.

Mononitrophenole: $C^6H^4(NO^2).OH$, werden gebildet beim Eintragen von Phenol in kalte verdünnte Salpetersäure (2 Thle. Salpetersäure von 1,34 specif. Gewicht und 4 Thle. Wasser). Bei der Destillation des ausgeschiedenen Oeles mit Wasserdämpfen geht Orthonitrophenol über, welches in gelben, aromatisch riechenden, bei 45° C. schmelzenden Prismen krystallisirt, während im Rückstande farbloses, bei 114° C. schmelzendes Paranitrophenol verbleibt. Das beim Kochen von salpetersaurem Diazonitrobenzol (1, 3) mit Wasser gebildete Metanitrophenol bildet farblose, bei 96° C. schmelzende Krystalle.

Dinitrophenole: $C^6H^3(NO^2)^2.OH$, entstehen bei der Einwirkung starker, kalter Salpetersäure (specif. Gewicht 1,34) auf Phenol und die Mononitrophenole. 1, 2, 4-Dinitrophenol bildet gelblich weisse, gestreifte Tafeln, die bei 113° C. schmelzen.

Trinitrophenol: $C^6H^2(NO^2)^3.OH$ *).

Moleculargewicht: 229.

(In 100 Theilen, C: 31,44; H: 1,31; N: 18,34; S: 48,91.)

Syn.: *Acidum picrinicum, Acidum picronitricum, Trinitrophenolum*, α-Trinitrophenol, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Welter'sches Bitter.

Geschichtliches. Das Trinitrophenol ist zuerst 1771 von Woulfe durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, später von Welter (1799) durch Kochen von Seide mit Salpetersäure rein dargestellt worden.

Die Pikrinsäure entsteht bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und viele seiner Derivate. Sie wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine grosse Anzahl von Benzolderivaten, wie z. B. auf Anilin, Salicin, Salicylsäure, Indigo, Phloridzin, Seide, Wolle, Aloë-, Benzoë-, Acaroïdharz, Perubalsam etc.

Darstellung. Da die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol mit grosser Heftigkeit stattfindet, so fügt man letzteres vorsichtig in nur kleinen Portionen so lange zu kalter Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,34, bis sich keine Einwirkung mehr zeigt, und erwärmt erst dann die Masse, um die Reaction zu vollenden und die gebildeten harzartigen Massen möglichst in Pikrinsäure überzuführen. Nach dem Erkalten sammelt man die ausgeschiedene Pikrinsäure auf einem Trichter, lässt sie abtropfen und krystallisirt sie, nach dem Auswaschen mit wenig Wasser, aus sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 500) um. Vollständiger wird die Reinigung der rohen Pikrinsäure bewirkt durch Ueberführung derselben in das leicht krystallisirbare Kalium- oder Natriumsalz und Zerlegen dieser Salze durch verdünnte Schwefelsäure.

Zur fabrikmässigen Darstellung der Pikrinsäure mischt man gleiche Theile Phenol und Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht und lässt, nachdem sich die Bildung der Phenolsulfosäure vollzogen hat, unter stetem Umrühren so lange starke Salpetersäure (vom specif. Gewicht 1,35) in einem dünnen Strahle zu dem Gemisch zufliessen, als sich noch Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln (auf 1 Mol. Phenol 4 bis 5 Mol. Salpetersäure). Nach dem Erkalten wird die erstarrte Krystallmasse durch Ausschleudern in Centrifugen von beigemengter Säure befreit, hierauf die Masse in Sodalösung gelöst, die so

*) $OH : NO^2 : NO^2 : NO^2 = 1 : 2 : 4 : 6$.

erzielte Lösung des pikrinsauren Natriums, nach der Filtration, durch Salzsäure zerlegt und die sich ausscheidende Pikrinsäure schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen oder Prismen, welche sich bei 15° in 86 Thln. Wasser zu einer stark gelb gefärbten (1 : 10 000 noch wahrnehmbar), intensiv bitter schmeckenden, sauer reagirenden, giftigen Flüssigkeit lösen. In kochendem Wasser, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die Lösung der Pikrinsäure in Aether ist nur wenig, die in Petroleumäther und in Chloroform fast gar nicht gefärbt. Sie schmilzt bei 122,5° C.; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie, bei raschem Erhitzen findet Verpuffung statt. Die Lösungen der Pikrinsäure färben Stoffe animalischen Ursprungs, wie z. B. Wolle, Seide, Haut, direct dauernd gelb, wogegen vegetabilische Stoffe, wie z. B. Baumwolle, Papier etc., davon nicht gefärbt werden. Die von den vegetabilischen Stoffen mechanisch aufgenommene Pikrinsäure wird ihnen durch Waschen mit Wasser vollständig wieder entzogen. Die Pikrinsäure trägt den Charakter einer starken einbasischen Säure, deren Salze, die Pikrate, sämmtlich gut krystallisiren. Auch mit den Xanthinbasen und den Alkaloiden, sowie einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. mit Benzol, Naphtalin, Anthracen, Chrysen, liefert die Pikrinsäure schwer lösliche, krystallisirbare Verbindungen.

Chlorkalk führt die Pikrinsäure in Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$ (s. S. 143); Phosphorpentachlorid in Trinitrochlorbenzol: $C^6H^2Cl(NO^2)^3$, welches in Nadeln (Schmelzpunkt 83° C.) krystallisirt, über. Schwefelwasserstoff verwandelt das pikrinsaure Ammonium in alkoholischer Lösung in das Ammoniumsalz der Pikraminsäure oder des Dinitroamidophenols: $C^6H^2(NO^2)^2NH^2 . ONH^4$, aus welchem Essigsäure die in rothen, bei 165° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Pikraminsäure abscheidet. In wässeriger Lösung wird dagegen das pikrinsaure Ammonium zu dem Ammoniumsalze des Diamidonitrophenols: $C^6H^2 . NO^2(NH^2)^2 . OH$, reducirt. Durch Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure geht die Pikrinsäure in das wenig beständige Triamidophenol: $C^6H^2(NH^2)^3 . OH$, über, welches auf Zusatz von wenig Eisenchlorid in intensiv blau gefärbtes Diimidoamidophenol: $C^6H^2(NH)^2NH^2 . OH$, übergeht: Unterschied von anderen Nitrofarbstoffen —.

Trägt man die heisse Lösung von 1 Thl. Pikrinsäure in 9 Thln. Wasser in eine auf 60° C. erwärmte Lösung von 2 Thln. Cyankalium in 4 Thln. Wasser ein, so färbt sich die Mischung zunächst dunkelroth; beim Erkalten scheiden sich braunrothe, metallisch glänzende Schuppen des Kaliumsalzes der im freien Zustande nicht bekannten Pikrocyaminsäure oder Isopurpursäure: $C^8H^4KN^5O^6$, ab. Das Ammoniumsalz der Isopurpursäure dient als *Grênat soluble* in der Woll- und Seidenfärberei.

Erkennung. Zur Erkennung der Pikrinsäure dient ihr grosses Färbungsvermögen für Wolle und Seide (vergl. unten), ihr bitterer Geschmack, sowie ihr Verhalten gegen Cyankaliumlösung.

Anwendung. Die Pikrinsäure dient zum Färben von Wolle und Seide, sowie zeitweilig auch zum Nachweis des Kaliums. Von ihren Salzen fand früher und findet zum Theil auch jetzt noch die Ammonium- und die Kaliumverbindung ihrer explosiven Eigenschaften wegen als Sprengmittel Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit der Pikrinsäure ergiebt sich zunächst durch die gleichmässig gelbe Farbe; beigemengte Oxalsäure lässt sich schon bei Betrachtung mit der Lupe durch die Farblosigkeit der Krystalle erkennen. Die kalt gesättigte wässerige Lösung werde durch Chlorcalcium nicht getrübt:

Oxalsäure. In Alkohol oder Aether, sowie in heissem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser sei die Pikrinsäure (1 : 50) klar löslich: anorganische Salze, Harze etc.

Nachweis der Pikrinsäure in toxicologischen Fällen. Die Anwesenheit der Pikrinsäure macht sich in Objecten animalischen Ursprungs meist schon durch die Gelbfärbung der einzelnen Theile bemerkbar. Zum weiteren Nachweise koche man das zerkleinerte Untersuchungsobject mit salzsäurehaltigem Alkohol aus, filtrire den Auszug und tauche in einen Theil desselben je einen Faden weisser Wolle oder Seide und Baumwolle ein. Nach 24 stündigem Stehen wasche man beide Fäden sorgfältig mit Wasser aus und vergleiche die Färbung derselben. Bei Anwesenheit von Pikrinsäure wird der Woll- oder Seidenfaden mehr oder minder intensiv gelb gefärbt, der Baumwollenfaden dagegen ungefärbt erscheinen.

Einen anderen Theil des alkoholischen Auszuges verdampfe man zur Trockne, ziehe den Rückstand (*R*) mit Wasser aus und versetze die mehr oder minder gelb gefärbte und bitter schmeckende Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Cyankaliumlösung (1 : 2). Beim Erhitzen wird alsdann bei Gegenwart von Pikrinsäure eine Rothfärbung von gebildetem isopurpursaurem Kalium eintreten. Durch Ausziehen des Rückstandes (*R*) mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels wird die Pikrinsäure in noch reinerem Zustande erhalten. Löst man letzteren Verdampfungsrückstand in wenig Ammoniak, fügt einige Tropfen Cyankaliumlösung zu und verdampft diese Mischung in einem Porcellanschälchen im Wasserbade, so verbleibt ein rothgefärbter Fleck, der sich in Wasser mit rother Farbe auflöst. Ueber die Unterscheidung vom Victoriagelb siehe S. 928.

Im Bier. 1 Liter des zu prüfenden Bieres verdampfe man im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz, extrahire den Rückstand mit dem 4- bis 5 fachen Volum Alkohol von 90 bis 91 Proc., der zuvor mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, und prüfe den so erhaltenen Auszug, wie oben erörtert.

Pikrate. Die pikrinsauren Salze — Pikrate — entstehen als gelbe oder rothe, gut krystallisirende Verbindungen durch Neutralisation von Pikrinsäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren sie heftig.

Das pikrinsaure Kalium: $C^6H^2(NO^2)^3.OK$, bildet gelbe Nadeln, die sich in 230 Thln. Wasser von 15° C. und 740 Thln. Alkohol von 90 Proc. bei 20° C. lösen. Das pikrinsaure Natrium: $C^6H^2(NO^2)^3.ONa$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche sich in 12 Thln. Wasser von 15° C. lösen. Das pikrinsaure Ammonium: $C^6H^2(NO^2)^3.ONH^4$, bildet ziemlich leicht lösliche gelbe Nadeln. Das pikrinsaure Baryum: $[C^6H^2(NO^2)^3.O]^2Ba + 5H^2O$, scheidet sich in tiefgelben, schwer löslichen (1 : 120) Nadeln ab, ebenso das Silbersalz: $C^6H^2(NO^2)^3.OAg$ (1 : 113 in Wasser von 15° C. löslich). Das pikrinsaure Calcium: $[C^6H^2(NO^2)^3.O]^2Ca + 5H^2O$, bildet leicht lösliche (1 : 2) Prismen. Das pikrinsaure Blei: $[C^6H^2(NO^2)^3.O]^2Pb + H^2O$, wird durch Vermischen siedender Lösungen von Alkalipikrat und Bleiacetat in gelbbraunen, schwer löslichen (1 : 113 bei 15° C.) Nadeln gewonnen.

Die mit der Pikrinsäure isomeren, durch Nitriren der Dinitrophenole darstellbaren Trinitrophenole sind der Pikrinsäure sehr ähnlich. Das β-Trinitrophenol: $C^6H^2(NO^2)^3.OH$ ($OH : NO^2 : NO^2 : NO^2 = 1 : 3 : 4 : 6$), schmilzt bei 96° C.; das γ-Trinitrophenol ($OH : NO^2 : NO^2 : NO^2 = 1 : 2 : 3 : 6$) schmilzt bei 117,5° C.; das δ-Trinitrophenol bei 202° C.

δ) **Amidophenole.** Die Amidophenole entstehen, ähnlich wie die Amidoderivate des Benzols etc., durch Reduction der Nitrophenole. Bei mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium nur eine theilweise, durch Zinn und Salzsäure, die gewöhnlich zur Reduction Verwendung finden, dagegen eine vollständige Ueberführung der NO^2-Gruppen in NH^2-Gruppen statt. Der Charakter als schwache Säure wird in dem Phenol durch den Eintritt der NH^2-Gruppe abgeschwächt.

Das Orthoamidophenol: $C^6H^4(NH^2).OH$ (1, 2), bildet farblose, sich leicht bräunende Blättchen, die bei 170° C. schmelzen; das wenig beständige Metamidophenol: $C^6H^4(NH^2).OH$ (1, 3), schmilzt bei 120,5° C.; das sublimirbare Paramidophenol: $C^6H^4(NH^2).OH$ (1, 4), schmilzt bei 184° C. Als „Rodinal" für photographische Zwecke verwendet.

Phenacetin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\NH(C^2H^3O)\end{cases}$ (1, 4).

Moleculargewicht: 179.

(In 100 Theilen, C: 67,04; H: 7,27; O: 17,87; N: 7,82.)

Syn.: Para-Acetphenetidin, Para-Acetylphenetidin, Para-Oxäthylacetanilid.

Unter obigen Bezeichnungen findet ein Abkömmling des Paranitrophenols als Antipyreticum und Antineuralgicum ausgedehnte arzneiliche Anwendung.

Zur Darstellung des Phenacetins wird Paranitrophenol: $C^6H^4(NO^2).OH$ (s. S. 918), zunächst durch Behandlung mit einer berechneten Menge Aetznatrons in das Natriumsalz $C^6H^4(NO^2).ONa$ übergeführt, dieses durch Einwirkung von Jodäthyl in den flüssigen Aethyläther: $C^6H^4(NO^2).OC^2H^5$, verwandelt und letzterer durch reducirende Agentien (Zinn und Salzsäure) zu Paramidophenetol oder Para-Phenetidin: $C^6H^4(NH^2).OC^2H^5$, reducirt. Aus letzterer Verbindung, welche eine bei 244° C. siedende Flüssigkeit bildet, wird schliesslich durch Kochen mit Eisessig das Acetylderivat, das Acetphenetidin: $C^6H^4(NH.C^2H^3O).OC^2H^5$, gewonnen.

Obige Bereitungsweise des Phenacetins ist von J. D. Riedel in folgender Weise abgeändert worden: Paraamidophenetol (Para-Phenitidin) wird zunächst in salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt, letztere durch Zusatz von Phenol und Natriumcarbonat in Aethyl-Dioxyazobenzol übergeführt und diese Verbindung durch Bromäthyl und Natronlauge äthylirt. Wird das schliesslich resultirende Diäthyl-Dioxyazobenzol mit nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) behandelt, so spaltet es sich in 2 Mol. Para-Amidophenetol, so dass auf diese Weise aus 1 Mol. des ursprünglich angewendeten Para-Amidophenetols 2 Mol. dieser Verbindung resultiren. Die eine Hälfte des so gewonnenen Amidophenetols wird alsdann durch 24- bis 36 stündiges Kochen mit Eisessig in Phenacetin übergeführt, während die andere Hälfte desselben von Neuem in obiger Weise behandelt wird:

$$C^6H^4<^{O\,.\,C^2H^5}_{NH^2} \qquad C^6H^4<^{O\,.\,C^2H^5}_{N=N\,.\,Cl} \qquad C^6H^4<^{O\,.\,C^2H^5}_{N=N\,.\,C^6H^4\,.\,OH}$$

Amidophenetol — Diazophenetolchlorid — Aethyl-Dioxyazobenzol

$$C^6H^4<^{O\,.\,C^2H^5}_{N=N\,.\,C^6H^4\,.\,OC^2H^5} + 4H = 2\,C^6H^4<^{O\,.\,C^2H^5}_{NH^2}$$

Diäthyl-Dioxyazobenzol — Amidophenetol.

Das Phenacetin bildet weisse, glänzende Blättchen, welche vollkommen geruch- und geschmacklos sind. Es schmilzt bei 135° C. In kaltem Wasser ist es nur sehr wenig (1:1400) löslich, leichter (1:70) löst es sich in siedendem Wasser und in Glycerin. In Alkohol ist es leicht löslich (1:16). Diese Lösungen reagiren neutral.

1 ccm einer durch eine Minute langes Kochen bereiteten Lösung von 0,2 g Phenacetin in 2 ccm Salzsäure von 25 Proc. liefert nach dem Erkalten und Filtriren auf Zusatz von 5 Tropfen frischen Chlorwassers eine rothviolette, beim Stehen allmälig in Rubinroth übergehende Färbung. Verdünnt man 1 ccm obiger Lösung in Salzsäure mit 10 ccm Wasser, so tritt nach dem Filtriren auf Zusatz einiger Tropfen einer 3 procentigen Chromsäurelösung allmälig eine intensiv rubinrothe Färbung ein (Ritsert). In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phenacetin beim Schütteln ohne Färbung, fügt man jedoch einige Tropfen Salpetersäure zu, so tritt eine orangegelbe Färbung ein. Acetanilid zeigt unter diesen Bedingungen eine ähnliche Färbung. Wird Phenacetin mit Salpetersäure von 10 bis 12 Proc. zum Sieden erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten Nitro-Phenacetin: $C^6H^3(NO^2)\left\{\begin{array}{l}O.C^2H^5\\NH.C^2H^3O\end{array}\right.$ ($O.C^2H^5 : NO^2 : NH.C^2H^3O = 1:2:4$), in gelben, glänzenden, bei 103° C. schmelzenden Nadeln aus. Kocht man 0,1 g Phenacetin mit 1 ccm Salzsäure von 25 Proc. eine Minute lang in einem engen Reagensglase, fügt dann 3 ccm Wasser zu und filtrirt nach dem Erkalten, so tritt auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorkalklösung (1:10) eine carminrothe Färbung ein. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak geht letztere in ein wenig beständiges Violett über.

Nachweis des Phenacetins im Harn. 1 bis 2 ccm des sauer reagirenden, nöthigenfalls mit etwas Salzsäure angesäuerten Harns werden mit 4 bis 5 Tropfen Chromsäurelösung (3 procentig) versetzt. Hierbei zeigt sich eine braune Färbung, welche allmälig in Rothbraun übergeht. Fügt man ferner zu 2 ccm des mit verdünnter Salzsäure erwärmten Harns 1 bis 3 Tropfen officineller Eisenchloridlösung zu, so tritt ebenfalls eine rothbraune Farbe ein. Ist der zu prüfende Harn an sich schon stark gefärbt, so entfärbe man ihn zuvor mit Thierkohle. Zum Vergleich führe man obige Reactionen auch mit normalem Harn aus (Ritsert).

Nach Fr. Müller kann das Phenacetin, welches im Harn zum Theil als Phenetidin und als Paramidophenol auftritt, auch in der Weise nachgewiesen werden, dass man dem zu prüfenden Harn 2 Tropfen Salzsäure, dann 2 Tropfen Natriumnitritlösung (1:100) und hierauf eine alkalische α-Naphtollösung und etwas Natronlauge zufügt. Hierdurch wird eine Rothfärbung hervorgerufen, die auf Zusatz von Salzsäure in Violett übergeht.

Prüfung des Phenacetins. Die Reinheit des Präparates ergiebt sich durch dessen Farblosigkeit, Geruchlosigkeit und Flüchtigkeit, sowie den Schmelzpunkt: 135° C. und die neutrale Reaction seiner Lösung. In concentrirter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung.

Wird 0,1 g Phenacetin mit 2 ccm Natronlauge erhitzt, so darf nach Zufügung von 3 bis 4 Tropfen Chloroform und abermaligem Erhitzen kein Iso-

nitrilgeruch auftreten: Acetanilid. 0,1 g Phenacetin in 10 ccm heissen Wassers gelöst, liefern nach dem Erkalten ein Filtrat, welches durch Bromwasser, bis zur Gelbfärbung zugesetzt, nicht getrübt wird: Acetanilid.

Methacetin: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\NH(C^2H^3O)\end{cases}$ (1, 4), Acetanisidin, als Ersatz von Phenacetin empfohlen, bildet farblose, geruch- und fast geschmacklose, bei 127° C. schmelzende Blättchen, welche sich in 526 Thln. kalten und in 12 Thln. siedenden Wassers lösen. Die Darstellungsweise entspricht der des Phenacetins.

Methylphenacetin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\N(CH^3)(C^2H^3O)\end{cases}$, und Aethylphenacetin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\N(C^2H^5)(C^2H^3O)\end{cases}$, bilden farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die hypnotische Wirkung besitzen sollen. Zur Darstellung dieser Verbindungen lässt man Natrium auf eine Lösung von Phenacetin in siedendem Xylol einwirken und behandelt alsdann das hierdurch gebildete Phenacetinnatrium mit CH^3J, bezüglich C^2H^5J.

Valeryl-Phenetidin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\NH.C^5H^9O\end{cases}$, ist als „Sedatin" arzneilich empfohlen. Darstellung und Eigenschaften entsprechen denen des Phenacetins (Acetyl-Phenetidin).

Salicyl-Phenetidin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\N{=}HC.C^6H^4.OH\end{cases}$, Malakin, durch Erhitzen von Phenetidin mit Salicylaldehyd darstellbar, krystallisirt in hellgelben, bei 92° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol sind. Auch in Natronlauge ist dasselbe löslich. Verdünnte Mineralsäuren verwandeln es in Phenetidin und Salicylaldehyd.

Salicylyl-Phenetidin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\NH(C^7H^5O^2)\end{cases}$, wird durch Erhitzen von salicylsaurem Phenetidin mit PCl^3 oder $POCl^3$ erhalten. Fast farblose, in Wasser nahezu unlösliche, bei 139,5° C. schmelzende Nadeln.

Glycocoll-Phenetidin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\NH(C^2H^2O.NH^2)\end{cases}$, Phenocoll, Amido-Acetphenetidin, wird als salzsaures Salz als Antipyreticum arzneilich angewendet. Die freie Base wird durch Erhitzen von Phenetidin mit Glycocoll-Aethyläther: $CH^2.NH^2{-}CO.OC^2H^5$, oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochlor-Acetphenetidin (durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid: $CH^2Cl{-}COCl$, auf Phenetidin darstellbar) gewonnen. Das salzsaure Phenocoll: $\overline{Ph}$, HCl, krystallisirt in farblosen Nadeln oder Würfeln, die sich in 16 Thln. Wasser von 15° C. mit neutraler Reaction lösen. Ammoniak und Alkalicarbonat scheiden aus der wässerigen Lösung des salzsauren Phenocolls das freie Phenocoll in Gestalt weisser, verfilzter, 1 Mol. H^2O enthaltender Nadeln aus, welche wasserhaltig bei 95° C., wasserfrei bei 100,5° C. schmelzen. In heissem Wasser ist das freie Phenocoll leicht löslich. Das salicylsaure Phenocoll: $\overline{Ph}$, $C^7H^6O^3$, Salocoll, bildet ein weisses, süsslich schmeckendes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Lactyl-Phenetidin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\NH(C^3H^5O^2)\end{cases}$, Lactophenin, lässt sich darstellen durch Erhitzen von milchsaurem Phenetidin, oder von Phenetidin mit Milchsäureanhydrid oder mit Milchsäure-Aethyläther auf 130 bis 180° C. Farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende, bei 117,5 bis 118° C. schmelzende, kleine Krystalle, die sich in 500 Thln. kalten und in 55 Thln.

siedenden Wassers, sowie in 8,5 Thln. Weingeist mit neutraler Reaction lösen. In seinem chemischen Verhalten und in seiner physiologischen Wirkung stellt sich das Lactophenin dem Phenacetin im Wesentlichen zur Seite.

Jodophenin: $C^{20}H^{25}J^3N^2O^4$, Trijod-Diphenacetin, Jodphenacetin, entsteht beim Fällen einer mit Salzsäure angesäuerten, wässerigen Phenacetinlösung mit Jod-Jodkaliumlösung. Braunes, krystallinisches, bei 130 bis 131° C. schmelzendes Pulver, welches fast unlöslich in Wasser ist.

Phenacetin-Urethan: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\N<\begin{matrix}C^2H^3O\\CO.OC^2H^5\end{matrix}\end{cases}$, Thermodin, als Antipyreticum empfohlen, wird durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethyläther auf Phenetidin erhalten. Farblose, in Wasser fast unlösliche, bei 85 bis 87° C. schmelzende Blättchen. Als „Neurodin" wird das Acetyl-Oxyphenyl-Urethan: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\NH.CO.OC^2H^5\end{cases}$ (?), bezeichnet, welches durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethyläther auf Paramidophenol und darauffolgende Acetylirung des hierbei gebildeten Oxyphenyl-Urethans mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten wird. Farblose, in Wasser schwer lösliche (1 : 1500), bei 87° C. schmelzende Prismen.

ε) **Sulfosäuren.** Löst man das Phenol bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure, so wird fast nur die, leicht lösliche Salze bildende Orthophenolsulfosäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 2), erzeugt. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol in der Wärme statt, so entsteht Paraphenolsulfosäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 4), deren Salze schwerer löslich sind und daher aus einem Gemenge beider zuerst auskrystallisiren. Beim Erwärmen geht die Orthophenolsulfosäure in die Paraverbindung über. Zur Trennung der beiden Phenolsulfosäuren dienen gewöhnlich die Kaliumsalze, von denen sich zunächst das der Parasäure in sechsseitigen Tafeln: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3K\end{cases}$ (1, 4), ausscheidet, während das in leicht löslichen Prismen krystallisirende Salz der Orthosäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3K\end{cases} + 2H^2O$, in der Mutterlauge verbleibt. Die beiden freien Sulfosäuren werden durch Fällen ihrer Kaliumsalze mit Basisch-Bleiacetat und Zerlegen der hierbei resultirenden schwer löslichen basischen Bleisalze mit Schwefelwasserstoff erhalten; durch langsames Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen krystallisiren beide Sulfosäuren in farblosen, leicht zerfliesslichen Nadeln.

Eine wässerige, 33 procentige Lösung der Orthophenolsulfosäure wird unter der Bezeichnung „Aseptol, Sozolsäure" als Antisepticum angewendet. Bei längerer Aufbewahrung geht jedoch die Orthophenolsulfosäure in Paraphenolsulfosäure über.

Wirkt ein Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure auf Phenol, namentlich in der Wärme, ein, so wird Phenoldisulfosäure: $C^6H^3\begin{cases}OH\\(SO^3H)^2\end{cases}$ ($OH : SO^3H : SO^3H = 1 : 2 : 4$), gebildet.

Die Metaphenolsulfosäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 3), welche nicht bei der directen Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol gebildet wird, entsteht beim Erhitzen von Metabenzoldisulfosäure: $C^6H^4(SO^3H)^2$ (1, 3), mit Kalilauge auf 170 bis 180° C. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in feinen Nadeln. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert sie Resorcin, während die Orthosulfosäure hier-

bei Brenzcatechin, die Parasulfosäure erst bei hoher Temperatur Diphenole liefert.

Isomer mit den Sulfosäuren des Phenols ist die im freien Zustande nicht bekannte Phenylschwefelsäure: $C^6H^5.OSO^3H$. Ihr Kaliumsalz findet sich im Harn der Pflanzenfresser, sowie mit Wahrscheinlichkeit auch als phenolbildende Substanz im normalen menschlichen Harn. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Erhitzen concentrirter wässeriger Lösungen von Phenolkalium und pyroschwefelsaurem Kalium.

Paraphenolsulfosaures Zink: $\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3\end{cases}\right)^2Zn + 8H^2O$.

Moleculargewicht: 555.

(In 100 Thln., C: 25,95; H: 1,80; O: 23,06; S: 11,53; Zn: 11,71; H^2O: 25,95.)

Syn.: *Zincum sulfophenolicum, Zincum sulfocarbolicum*, Zinksulfophenolat.

Darstellung. Ein Gemisch aus 10 Thln. reinen, krystallisirten Phenols und 10,5 Thln, reiner Schwefelsäure von 1,840 specif. Gewicht werde in einem Kolben im Wasserbad so lange auf 90 bis 95° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich vollkommen klar in Wasser löst. Die Masse werde sodann in die zehnfache Menge heissen Wassers gegossen und die so erzielte saure Lösung hierauf mit Schlemmkreide gesättigt. Nach dem Absetzen filtrire man die heisse Lösung des gebildeten phenolsulfosauren Calciums von dem erzeugten Calciumsulfat und dem überschüssig zugefügten Calciumcarbonat ab, wasche letztere mit heissem Wasser aus, versetze die vereinigten Filtrate mit der Lösung von 15,3 Thln. Zinksulfat, lasse absetzen, filtrire das gebildete Calciumsulfat ab und verdampfe die Lösung nach Zusatz einer sehr kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure zur Trockne. Der schliesslich verbleibende Salzrückstand ist endlich durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol, eventuell unter Zusatz von wenig reiner Thierkohle, zu reinigen. Die nach dem Erkalten, bezüglich freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung, ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Nachstehende Gleichungen mögen die einzelnen Vorgänge veranschaulichen:

a) $$\underset{\substack{\text{Phenol}\\(188)}}{2C^6H^5.OH} + \underset{(196)}{2H^2SO^4} = 2H^2O + \underset{\substack{\text{Phenolsulfosäure}\\(348)}}{2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}\right]}$$

b) $$\underset{\substack{\text{Phenolsulfosäure}\\(348)}}{2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}\right]} + \underset{(100)}{CaCO^3} = CO^2 + H^2O + \underset{\substack{\text{Phenolsulfos. Calcium}\\(386)}}{\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3\end{cases}\right]^2Ca}$$

c) $$\underset{\substack{\text{Phenolsulfos. Calcium}\\(386)}}{\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3\end{cases}\right)^2Ca} + \underset{(287)}{(ZnSO^4 + 7H^2O)} + H^2O$$

$$= CaSO^4 + \underset{\substack{\text{Phenolsulfosaures Zink}\\(555)}}{\left[\left(C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3\end{cases}\right)^2Zn + 8H^2O\right]}$$

Die Ausbeute an phenolsulfosaurem Zink beträgt aus 10 Thln. Phenol der Theorie nach 29,5 Thle.:

$$188 : 555 = 10 : x; \quad x = 29,5.$$

Eigenschaften. Das phenolsulfosaure Zink bildet farblose, geruchlose, leicht verwitternde rhombische Prismen oder Tafeln, welche sich in 2 Thln. Wasser und in 2 Thln. Alkohol zu einer sauer reagirenden, metallisch schmeckenden Flüssigkeit lösen. Bei längerer Aufbewahrung an Luft und Licht nehmen die Krystalle eine röthliche Färbung an. Bei 100° verlieren sie 6 Mol. Wasser, der Rest entweicht erst bei 125°. Eisenoxydsalze färben die wässerige Lösung des Salzes violett; Schwefelwasserstoff scheidet aus derselben (1 : 20) alles Zink als Schwefelzink ab, so dass sich im Filtrate die freie Paraphenolsulfosäure findet, welche durch Eindampfen und Aufbewahren über Schwefelsäure krystallisirt erhalten werden kann.

Prüfung. Das phenolsulfosaure Zink sei farblos und geruchlos und löse sich in 2 Thln. Wasser und in 3 bis 4 Thln. Alkohol klar auf. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch verdünnte Schwefelsäure: Baryumsalz —, durch Kaliumoxalat, nach vorherigem Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss: Calciumsalz —, nicht verändert, sowie durch Chlorbaryum gar nicht oder doch nur sehr schwach getrübt; Schwefelwasserstoffwasser erzeuge eine rein weisse Fällung von Schwefelzink; Ammoniumcarbonatlösung rufe eine weisse, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen lösliche Fällung hervor (Calcium-, Baryum-, Magnesiumsalz). Auf letztere Verunreinigungen kann auch das Filtrat von Schwefelzink, nach dessen vollständiger Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, geprüft werden, indem man dasselbe eindampft und den Rückstand glüht: es verbleibe kein wägbarer Rückstand —.

Der Gehalt an Zinkoxyd betrage etwa 15 Proc. (genau 14,6 Proc.). Zur Bestimmung desselben sammele man das durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium abgeschiedene Schwefelzink (vergl. I. anorg. Theil, S. 708) auf einem Filter, wasche es mit Schwefelwasserstoffwasser aus und bringe es nach dem Trocknen als Schwefelzink oder als Zinkoxyd zur Wägung. Zu letzterem Zwecke erhitze man das getrocknete Schwefelzink zunächst im Tiegel einige Zeit bei Luftzutritt, durchfeuchte es dann mit einigen Tropfen Salpetersäure, glühe nach dem Verdampfen wiederum bei Luftzutritt und bringe während des Glühens ein Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel. Diese Operationen sind unter Anwendung von mässiger Rothglühhitze so oft zu wiederholen, bis das Gewicht des zurückbleibenden Zinkoxyds ein constantes ist.

Rotterin besteht aus einem Gemisch von 1,25 g phenolsulfosauren Zinks, 1,25 g Chlorzink, 0,3 g Salicylsäure, 1 g Borsäure, 0,05 g Citronensäure, 0,1 g Thymol und 0,12 g Chlornatrium, welches in 1 Liter Wasser gelöst werden soll.

Die übrigen Salze der Paraphenolsulfosäure werden durch Neutralisation der freien Säure (s. oben) mit den betreffenden Hydroxyden oder Carbonaten dargestellt. Sie sind in Wasser und meist auch in heissem Alkohol löslich. Das Kaliumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3K$, bildet weisse, tafelförmige Krystalle; das Natriumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3Na + 4H^2O$, farblose, rhombische Säulen; das Ammoniumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3NH^4$, weisse, glänzende Nadeln; das Baryumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ba + 3H^2O$, kleine Nadeln; das Calciumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ca + 6H^2O$, kleine Blättchen; das Magnesiumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Mg + 7H^2O$, rhombische Prismen; das Bleisalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Pb + 2H^2O$, seideglänzende Nadeln; das Aluminiumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^6Al^2$, Sozal, dem Zinksalze entsprechend darstellbar, eine weisse, krystallinische Masse; das Kupfersalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Cu + 5H^2O$, grüne, rhombische Prismen, $+ 10H^2O$, dicke, blaue Tafeln.

Dijodparaphenolsulfosäure: $C^6H^2J^2\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 4), Sozojodolsäure, *Acidum sozojodolicum*, wird in Gestalt ihres schwer löslichen Kalium-

salzes durch Eintragen einer berechneten Menge von Chlorjodlösung in die wässerige Lösung von paraphenolsulfosaurem Kalium erhalten. Das ausgeschiedene, schwer lösliche Kaliumsalz wird durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser gereinigt. Aus letzterem wird die freie Dijodparaphenolsulfosäure durch Zerlegen mit einer berechneten Menge Schwefelsäure, sowie auch die übrigen Salze derselben, welche als „Sozojodolpräparate“ arzneilich empfohlen werden, dargestellt.

Die freie Dijodparaphenolsulfosäure: $C^6H^2J^2(OH)SO^3H + 3H^2O$, bildet farblose, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Prismen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Salpetersäure spaltet beim Erwärmen Jod ab, unter Bildung von Pikrinsäure.

Sozojodol-Kalium: $C^6H^2J^2(OH)SO^3K$, bildet farblose, in Wasser 1,8:100 (bei 17⁰ C.) lösliche Krystalle; Sozojodol-Natrium: $C^6H^2J^2(OH)SO^3Na + 2H^2O$, farblose, 6,2:100 in Wasser lösliche Nadeln; Sozojodol-Ammonium: $C^6H^2J^2(OH)SO^3NH^4$, farblose, 3,6:100 in Wasser lösliche Krystalle; Sozojodol-Lithium: $C^6H^2J^2(OH)SO^3Li$, Prismen, 3:5 in Wasser löslich; Sozojodol-Magnesium: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^2Mg + 8H^2O$, dünne, 6,7:100 in Wasser lösliche Nadeln; Sozojodol-Zink: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^2Zn + 6H^2O$, Nadeln, 5,2:100 in Wasser löslich; Sozojodol-Blei: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^2Pb + H^2O$, feine, 0,5:100 in Wasser lösliche Nadeln; Sozojodol-Aluminium: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^6Al^2 + 6H^2O$, Nadeln, 38:100 in Wasser löslich; Sozojodol-Quecksilber: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^2Hg^2$, ein feines, gelbes, in Wasser fast unlösliches, in Kochsalzlösung lösliches Pulver.

Kresole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$.

(Oxytoluole, Kresylalkohole.)

Die drei theoretisch möglichen isomeren Kresole finden sich in wechselnden Mengenverhältnissen in dem zwischen 198 und 203⁰ C. siedenden Antheile des schweren Steinkohlentheeröls, jedoch gelingt es nicht, dieselben durch fractionirte Destillation von einander zu trennen. Auch im Fichtenholztheer und im Buchenholztheer sind Kresole enthalten. Im reinen Zustande werden sie erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden Amidotoluole (vergl. S. 900) oder durch Schmelzen der entsprechenden Toluolsulfosäuren mit Kalihydrat (vergl. S. 905). Das Orthokresol (1, 2) schmilzt bei 31⁰ C. und siedet bei 188⁰ C. das Metakresol (1, 3) ist eine farblose, beim Abkühlen erstarrende, bei 201⁰ C. siedende Flüssigkeit; das Parakresol (1, 4), welches auch bei der Destillation thierischen und menschlichen Harns mit Salzsäure in kleiner Menge gebildet wird, schmilzt bei 36⁰ C. und siedet bei 198⁰ C.

Die Kresole wirken stärker antiseptisch als das Phenol, obschon sie weniger giftig sind als letzteres. Orthokresol löst sich in Wasser im Verhältniss von 2,5:100, Metakresol von 0,53:100, Parakresol von 1,8:100. An Glycerin bedarf 1 g Orthokresol 4 ccm, Parakresol 9 ccm zur Lösung. Eine Lösung von je 1 g Ortho- und Parakresol in 13 ccm Glycerin mischt sich mit Wasser klar in jedem Mengenverhältniss. Die wässerige Lösung des Meta- und Parakresols wird durch Eisenchlorid violettblau, die des Orthokresols schwach blau gefärbt.

Das durch Nitriren von Parakresol gebildete Dinitrokresol: $C^6H^2(NO^2)^2\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, findet in Gestalt seines Ammonium- oder Kaliumsalzes als

Victoriagelb, Victoriaorange, Goldgelb als Saffransurrogat Verwendung.

Das Victoriagelb bildet ein gelb- oder zinnoberrothes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe löslich ist. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure, unter Abscheidung von Dinitrokresol (schwach gelb gefärbten, bei 84° C. schmelzenden Nadeln) nahezu entfärbt. Aether nimmt aus der mit Salzsäure versetzten Farbstofflösung das Dinitrokresol mit sehr schwach gelblicher Farbe auf.

Die Salze des Dinitrokresols explodiren beim Erhitzen. Die Handelswaare wird daher mit etwa 40 Proc. Salmiak versetzt, um dieselbe nichtexplodirbar zu machen. Das Victoriagelb ist giftig.

Zum Nachweis von Victoriagelb, bezüglich zur Unterscheidung von Pikrinsäure in Mehlproducten (Nudeln etc.), extrahirt man das zerkleinerte Untersuchungsobject mit Alkohol, verdampft das Filtrat und kostet zunächst den Verdampfungsrückstand. Bitterer Geschmack lässt Pikrinsäure vermuthen. Hierauf erwärmt man den Rückstand einige Minuten mit einigen Gramm Salzsäure von 10 Proc., lässt dann erkalten und legt ein Körnchen Zink in die Flüssigkeit. Pikrinsäure wird durch Salzsäure sofort, Victoriagelb erst nach einigen Minuten entfärbt. Bei Gegenwart von Pikrinsäure nimmt die mit Zink versetzte Flüssigkeit nach $1/2$ bis 2 Stunden eine blaue, bei Gegenwart von Dinitrokresol eine hellblutrothe Färbung an (H. Fleck).

Der gelbe Farbstoff der Eidotter, das Luteïn, unterscheidet sich von vielen anderen gelben Farbstoffen, z. B. Victoriagelb, Martiusgelb, Pikrinsäure, Buttergelb, dadurch, dass seine ätherische Lösung durch wässerige salpetrige Säure sofort entfärbt wird, während Victoriagelb etc. hierbei nicht verändert werden (Th. Weyl). Das nach dem Verdunsten des Aetherauszuges des Eidotters verbleibende Luteïn färbt sich mit Salpetersäure blau.

Bei Eigelb enthaltenden, längere Zeit aufbewahrten Backwaaren sind diese Luteïnreactionen jedoch sehr unsicher. Für den qualitativen und quantitativen Nachweis von Eidotter in Nudeln etc. dürfte eine Bestimmung des Lecithingehaltes (s. S. 616), unter Benutzung eines Vergleichsobjectes mit bekanntem Eidottergehalt, noch die meisten Anhaltspunkte liefern.

Als *Cresolum purum liquefactum* bezeichnet Nördlinger ein durch Wasser verflüssigtes Orthokresol: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^3\end{cases} + H^2O$; farblose, neutral reagirende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche in der Kälte krystallisirt.

Trikresol ist ein aus Steinkohlentheer gewonnenes Gemisch von Ortho-, Meta- und Parakresol. Farblose, kreosotartig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,042 bis 1,049 bei 20° C., welche bei 185° C. siedet. Wasser löst 2,2 bis 2,55 Proc. Trikresol zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird.

Rohes Kresol, *Cresolum crudum Pharm. germ. Ed. III*, soll eine gelbliche bis gelbbraune, klare, brenzlich riechende, neutral reagirende Flüssigkeit sein, von etwa 90 Proc. Kresolgehalt. In Wasser ist dieses rohe Kresol nicht vollständig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. Dasselbe gleicht im Wesentlichen der sogenannten rohen Carbolsäure, s. S. 912.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des rohen Kresols ergiebt sich durch obige Eigenschaften. Zur Ermittelung des Kresolgehaltes schüttele man 10 ccm rohes Kresol in einem graduirten, 200 ccm fassenden Maasscylinder mit 50 ccm Natronlauge von 15 Proc. und 50 ccm Wasser; es resultire eine fast klare

Lösung, die nach längerem Stehen nur wenige Flocken absetzt. Fügt man dieser Lösung alsdann 25 ccm roher Salzsäure und 10 g Kochsalz zu, so betrage die nach dem Umschütteln und darauf folgendem Stehenlassen sich abscheidende Kresolschicht annähernd 9 ccm.

0,5 ccm der auf obige Weise abgeschiedenen Kresole sollen, in 300 ccm Wasser gelöst, auf Zusatz von 0,5 ccm Eisenchloridlösung von 1,28 bis 1,282 specif. Gewicht eine blauviolette Färbung zeigen.

Lysol ist eine unter Anwendung von Wärme bereitete Auflösung von 1 Thl. Steinkohlentheerkresol vom Siedepunkt 182 bis 210° C. in 1 Thl. neutraler Leinöl-Kaliseife. Klare, braune, ölartige, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit von 1,0475 specif. Gewicht bei 15° C. Das Lysol ist klar mischbar mit der gleichen Menge Weingeist, Aether, Chloroform, Petroleumbenzin und Schwefelkohlenstoff. Mit der doppelten Menge Wasser geschüttelt, liefert es eine gallertartige Masse, welche sich unter weiterem Zusatz von Wasser zu einer stark schäumenden Flüssigkeit löst. Verdünnte Eisenchloridlösung (1 : 10) ruft in der wässerigen Lysollösung eine Trübung und vorübergehend eine blauviolette Färbung hervor; Salzsäure scheidet daraus eine braune, ölartige, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit ab. Beim Aufbewahren an der Luft verdickt sich das Lysol allmälig zu einer braunen Masse.

Prüfung. Die Lösung von 1 Thl. Lysol in 10 Thln. Weingeist werde durch Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) nicht geröthet. Werden 100 ccm Lysol in einem etwa 300 ccm fassenden Siedekolben mit eingesenktem Thermometer (siehe I. anorgan. Theil, S. 25) bei vorsichtig gesteigerter Temperatur der Destillation unterworfen, so betrage der wässerige Theil des Destillats nicht mehr als 15 ccm, der ölige, bis 210° C. überdestillirende Theil desselben nicht weniger als 45 ccm. Die wässerige Lösung (1 : 100) dieses öligen Destillats wird nach dem Filtriren durch Eisenchloridlösung blauviolett gefärbt.

Werden 10 ccm dieses öligen Lysoldestillats mit 50 ccm Natronlauge von 15 Proc., 30 ccm Wasser und 10 ccm Petroleumbenzin in einem graduirten Maasscylinder geschüttelt, so betrage die Volumzunahme des letzteren nicht mehr als 0,5 ccm.

Mit dem Lysol stimmen in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften im Wesentlichen die folgenden Desinfectionsmittel überein:

Die Kresolseifenlösung, *Liquor cresoli saponatus Pharm. germ. Ed. III*; das Sapocarbol I; das Kresapol; das Kresol-Raschig; das Phenolin etc.

Saprol wird ein Desinfectionsmittel genannt, welches aus einem Gemisch hochsiedender Kohlenwasserstoffe mit Rohkresolen (25 bis 40 Proc.) besteht. Dasselbe bildet eine dunkelbraune, in Wasser nur theilweise lösliche Flüssigkeit von 0,987 specif. Gewicht.

Desinfectol ist ein Gemisch von Theerkohlenwasserstoffen mit Rohkresolen, welches durch Harzseife- und Alkalizusatz wasserlöslich gemacht wird. Dunkelbraunes Liquidum, welches sich in Wasser zu einer milchig-trüben Flüssigkeit löst.

Solveol besteht aus einer Lösung von Rohkresol (25 Proc.) in einer concentrirten wässerigen Auflösung von kresotinsaurem Natrium. Bräunliche, neutral reagirende, mit Wasser klar mischbare Flüssigkeit.

Kresin ist eine braune, in Wasser klar und mit neutraler Reaction lösliche Flüssigkeit, welche 25 Proc. Rohkresole enthält, die durch eine concentrirte wässerige Lösung von kresoxylessigsaurem Natrium: $CH^3 . C^6H^4 . O . CH^2—CO . ONa$, wasserlöslich gemacht sind.

Solutol enthält Rohkresole, welche durch Zusatz von Kresolnatriumlösung wasserlöslich gemacht sind. Dunkelbraune, in Wasser mit stark alkalischer Reaction klar lösliche Flüssigkeit, die in 100 ccm 60 g Kresol enthält, wovon $\frac{1}{4}$ frei, $\frac{3}{4}$ an Natrium ($C^6H^4.CH^3ONa$) gebunden sind.

Creolin (Cresolin). Unter diesen Namen werden von Artmann und von Pearson kresolhaltige Antiseptica in den Handel gebracht.

Das Artmann'sche Creolin soll aus den zwischen 180 bis 220° C. siedenden Antheilen des schweren Steinkohlentheeröls durch Behandlung mit wenig concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser und Aussalzen dieser Flüssigkeit mit Kochsalz dargestellt werden. Das hierdurch ausgeschiedene Liquidum wird alsdann mit Natronlauge neutralisirt. Braune, theerartig riechende, dickliche Flüssigkeit von 1,027 bis 1,045 specif. Gewicht, welche mit der gleichen Menge Alkohol, Aether und Petroleumbenzin klar mischbar ist. Mit Wasser geschüttelt, liefert es eine grauweisse, schwach alkalische Emulsion, welche sich auch nach längerer Zeit nicht klärt. Letztere Eigenschaft dürfte vielleicht auf die Gegenwart des kresolsulfosauren Natriums zurückzuführen sein, welches, im Verein mit anderen Körpern (Sulfonen ?), die in dem Creolin enthaltenen Phenole und Kohlenwasserstoffe, beim Schütteln mit Wasser, in emulsionsartiger Vertheilung erhält. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Emulsion eine braune, theerartig riechende Flüssigkeit ab.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Creolins haben häufig gewechselt. Nach R. Otto enthielt 1888 das Artmann'sche Creolin etwa 47 Proc. Phenole (Kresole etc.) und etwa 50 Proc. Kohlenwasserstoffe, andere Untersucher fanden wesentlich weniger Phenole.

Das Pearson'sche (Jeyes'sche) Creolin, welches aus einem Gemisch von Rohkresolen, Harzseife und Kohlenwasserstoffen besteht, verhält sich gegen Wasser etc. ähnlich wie das Artmann'sche Creolin. Dasselbe bildet eine klare, braune Flüssigkeit von 1,069 specif. Gewicht. Nach Pfrenger (1890) enthält es 12,7 Proc. Phenole (Kresole etc.), 44,9 Proc. Kohlenwasserstoffe und 32,4 Proc. Harze.

Anytol ist ein dem Creolin-Artmann ähnliches Kresolpräparat.

Der Kresolkalk wird aus Rohkresol in ähnlicher Weise bereitet, wie der Carbolkalk aus roher Carbolsäure.

Trijodkresol: $C^6HJ^3\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Trijodmetakresol, Losophan, ist gegen Hautkrankheiten arzneilich empfohlen. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Jod, bei Gegenwart von Alkali, auf die aus Metakresol dargestellte Oxytoluylsäure (siehe dort). Farblose, bei 121,5° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform sind. Bei 60° C. wird Losophan auch von fetten Oelen leicht aufgelöst. Concentrirte Natronlauge verwandelt es in ein grünlich-schwarzes, amorphes Pulver.

Benzoyl-Parakresol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\O.C^7H^5O\end{cases}$, *p-Kresolum benzoicum*, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von Parakresol und Umkrystallisiren der sich ausscheidenden Verbindung aus Alkohol darstellbar, wird als Antisepticum arzneilich empfohlen. Farblose, bei 70 bis 71° C. schmelzende Krystalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und in Chloroform sind.

Salicyl-Metakresol, Kresalol, siehe Salole.

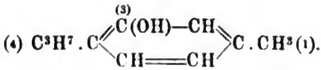
Das durch Nitriren des Orthokresols gebildete Dinitro-Orthokresol: $C^6H^2(NO^2)^2\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, findet als Kaliumsalz unter der Bezeichnung „Antinonnin“ zur Vertilgung der Nonnenraupe (gemischt mit Seife und Glycerin) Verwendung.

Phenole: $C^8H^9.OH$. Dimethylphenole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$ (Xylenole), sind im Steinkohlen- und im Buchenholztheer enthalten. Sie entstehen künstlich in sechs Isomeren, theils durch Schmelzen der Xylolsulfosäuren mit Kalihydrat, theils aus den Xylidinen durch Ueberführung in die Diazoverbindungen (siehe S. 900). Aethylphenole: $C^6H^4(C^2H^5).OH$, Phlorole, finden sich im Buchenholztheer (siehe Kreosot). Ortho-Aethylphenol wird als eine bei 204° C. siedende Flüssigkeit durch trockene Destillation von phloretinsaurem Baryum, sowie durch Destillation von 1 Thl. Ammoniakgummi mit 10 Thln. Zinkstaub erhalten. Zusammengesetzte Aether eines Phlorols sind auch in dem ätherischen Oel der Arnicawurzel enthalten.

Phenole: $C^9H^{11}.OH$, zu denen die Mesitole: $C^6H^2(OH)(CH^3)^3$, und Pseudocumenole: $C^6H^2(OH)(CH^3)^3$, zählen, sind in zahlreichen Isomeren bekannt.

Phenole: $C^{10}H^{13}.OH$, sind ebenfalls in mehreren Isomeren bekannt, von denen zwei, welche als Methylisopropylphenole oder Cymophenole aufzufassen sind, nämlich das Thymol und das Carvacrol, besonderes Interesse beanspruchen.

Thymol: $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\C^3H^7 & (4)\\OH & (3)\end{cases}$ oder



Moleculargewicht: 150.

(In 100 Theilen, C: 80,0; H: 9,33; O: 10,67.)

Syn.: *Thymolum*, *Acidum thymicum*, Thymiansäure, Thymiancampher, Methyl-Isopropylphenol, Cymophenol.

Geschichtliches. Der Thymiancampher war bereits gegen die Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. Die Bezeichnung Thymol ist jedoch erst von Lallemand, welcher sich mit der Untersuchung des Thymianöls eingehend beschäftigte (1853), eingeführt worden.

Das Thymol findet sich neben Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Thymen: $C^{10}H^{16}$, in dem ätherischen Oel von *Thymus vulgaris*, ferner im ätherischen Oel der nordamerikanischen Labiate *Monarda punctata*, der japanischen Labiate *Mosula japonica*, der Früchte der indischen Umbellifere *Ptychotis ajowan*, der Früchte von *Schinus mollis* und wie es scheint auch in *Thymus serpyllum*.

Synthetisch wird das Thymol aus Nitrocuminaldehyd: $C^6H^3(NO^2)(C^3H^7).COH$, gewonnen, und zwar durch Ueberführung desselben in das Chlorid $C^6H^3(NO^2)C^3H^7.CCl^2H$, Reduction des letzteren durch Zink und Salzsäure zu Cymidin: $C^6H^3(NH^2)(C^3H^7).CH^3$, und Zersetzen der hieraus dargestellten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser.

Darstellung. Um das Thymol aus den betreffenden ätherischen Oelen abzuscheiden, schüttelt man dieselben mit etwa einem gleichen Volumen er-

wärmter Natronlauge vom specif. Gewicht 1,330, verdünnt die Mischung nach einigen Stunden mit der zwei- bis dreifachen Menge heissen Wassers, trennt die ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe etc. von der wässerigen Lösung des Thymolnatriums und zerlegt letzteres durch Salzsäure. Das als ölige Flüssigkeit ausgeschiedene Thymol wird alsdann abgehoben, entwässert, rectificirt und schliesslich an einem kühlen Ort, nachdem ein Thymolkrystall zugefügt ist, der Krystallisation überlassen.

Eigenschaften. Das Thymol bildet grosse, farblose, hexagonale Krystalle von 1,028 specif. Gewicht. Es schmilzt bei 50 bis 51° C. und siedet bei 230° C. Schon bei 100° verdampft es ziemlich schnell, ebenso destillirt es leicht mit den Wasserdämpfen über. Es besitzt einen angenehm thymianartigen Geruch und einen aromatischen, etwas brennenden Geschmack. In Wasser ist das Thymol nur sehr wenig (1 : 1200) löslich, dagegen wird es von Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, sowie von Natronlauge leicht gelöst.

Die alkoholische Lösung des Thymols reagirt neutral und ist optisch inactiv; Eisenchlorid färbt dieselbe nicht. Bromwasser ruft in wässeriger Thymollösung nur eine milchige Trübung und keine krystallinische Fällung hervor.

Wird Thymol mit äquivalenten Mengen von Chloralhydrat, Chloralalkoholat, Phenol, Campher, Borneol oder Menthol zusammengebracht, so tritt Verflüssigung des Gemisches ein. Butylchloralhydrat übt keine verflüssigende Wirkung aus.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Thymol, namentlich bei Gegenwart einer Spur Rohrzucker, allmälig rothviolett; bei mässiger Wärme (50 bis 60°) führt sie es in Thymolsulfosäuren: $C^{10}H^{12}(OH)SO^3H$, über. Verdünnt man alsdann mit der 10fachen Menge Wasser, neutralisirt die Mischung mit Bleiweiss, so nimmt das Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid eine schön violette Färbung an. Die Lösung des Thymols in Eisessig wird auf Zusatz eines gleichen Volums concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen rothviolett gefärbt. Löst man einen kleinen Krystall Thymol in ca. 1 ccm Eisessig, fügt 5 bis 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 1 Tropfen Salpetersäure derartig zu, dass sie sich am Boden des Reagensglases ansammeln, so bildet sich eine schön blaugrüne Schicht; beim Umschwenken nimmt die ganze Flüssigkeit die gleiche Färbung an. Im durchfallenden Lichte erscheint letztere Flüssigkeit röthlich, im auffallenden blaugrün.

Fügt man zur erwärmten Lösung eines Kryställchens Thymol in nicht zu verdünnter Kalilauge einige Tropfen Chloroform, so tritt beim Schütteln eine intensive Violettfärbung der Mischung ein.

Wie bereits erwähnt, wird das Thymol durch Schwefelsäure in Thymolsulfosäuren: $C^{10}H^{12}(OH).SO^3H$, übergeführt. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure bei niedriger Temperatur statt, so wird nur α-Thymolsulfosäure gebildet, welche in farblosen, 1 Mol. H^2O enthaltenden, leicht löslichen, bei 91 bis 92° C. schmelzenden, rhombischen Tafeln krystallisirt. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure in der Wärme statt, so werden neben α-Thymol-

sulfosäure auch die damit isomeren β- und γ-Thymolsulfosäuren gebildet. Die α-Thymolsulfosäure liefert bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure das in gelben, bei 45,5⁰ schmelzenden, durchdringend riechenden Nadeln krystallisirende Thymoïl oder Thymochinon: $C^6H^2O^2\begin{cases}C^3H^7\\CH^3\end{cases}$. Das Thymochinon entsteht auch durch directe Oxydation von Thymol mit Braunstein und Schwefelsäure. Durch Behandlung mit schwefliger Säure geht das Thymochinon in das farblose, bei 139,5⁰ C. schmelzende Thymohydrochinon: $C^6H^2(OH)^2\begin{cases}C^3H^7\\CH^3\end{cases}$, über. Der Dimethyläther desselben: $C^6H^2(O.CH^3)^2\begin{cases}C^3H^7\\CH^3\end{cases}$, bildet einen Hauptbestandtheil des ätherischen Oels der Arnicawurzel. Phosphorpentasulfid verwandelt das Thymol in Cymol und in flüssiges, bei 235⁰ C. siedendes Thiothymol: $C^{10}H^{13}.SH$. Wird Thymolnatrium: $C^{10}H^{13}.ONa$, in einem Strome von Kohlensäureanhydrid erhitzt, so geht es in das Natriumsalz der in langen, bei 120⁰ C. schmelzenden Nadeln krystallisirenden Thymotinsäure: $C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, über. Eisenchlorid färbt die Lösung letzterer Säure blau. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Thymol in Nitrosothymol: $C^{10}H^{12}(NO).OH$, über, welches in farblosen, bei 160⁰ C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thymochinon: Thymochinonoxim.

Anwendung. Das Thymol findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften sowohl zum internen Gebrauch, als auch in der Chirurgie Verwendung.

Prüfung. Das Thymol bilde vollkommen farblose, bei 50 bis 51⁰ C. schmelzende, vollkommen flüchtige Krystalle, die sich in Alkohol und Aether, sowie in erwärmter Natronlauge klar auflösen. Die wässerige Thymollösung reagire neutral und werde durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt; Bromwasser trübe dieselbe nur milchig.

Die maassanalytische Bestimmung des Thymols kann nach Messinger und Vortmann, entsprechend der des Phenols, mit Jod in alkalischer Lösung (siehe S. 915) zur Ausführung gelangen. 508 Gewthle. Jod entsprechen hierbei 150 Gewthln. Thymol.

Thymol-Quecksilber: $[(C^{10}H^{13}.O)^2Hg + HgO]$ (?), wird als ein violettgrüner, leicht zersetzlicher Niederschlag erhalten, beim Zusammenbringen von Thymolnatriumlösung mit Mercurinitratlösung.

Thymol-Quecksilberacetat: $\left[\begin{matrix}CH^3-CO.O\\C^{10}H^{13}.O\end{matrix}\right\}Hg + (CH^3-CO.O)^2Hg\Big]$ (?), bildet farblose Prismen oder ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser und in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Von siedendem Alkohol und von Aetzalkalien wird es leichter gelöst. Bei der Aufbewahrung, besonders im Lichte, nimmt es röthliche Farbe und Thymolgeruch an. Zur Darstellung dieses arzneilich empfohlenen Präparats trägt man in eine warme, mit Essigsäure angesäuerte Mercuriacetatlösung unter Umschütteln so lange Thymolnatriumlösung ein, als der entstehende Niederschlag sich noch wieder auflöst, und lässt alsdann die Flüssigkeit erkalten. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle lassen sich durch Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünnter Natronlauge reinigen. Auch durch Vermischen einer warmen, mit Essigsäure angesäuerten Mercuriacetatlösung in absolutem Alkohol mit einer warmen, alkoholischen Thymollösung lässt sich dieses Präparat darstellen.

Dithymoldijodid: $\begin{matrix} C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ \\ | \\ C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ \end{matrix}$, Aristol, wird als Ersatz des Jodoforms empfohlen. Zur Darstellung desselben trägt man in eine Lösung von 5 Thln. Thymol und 1,2 Thln. Aetznatron in 10 Thln. Wasser allmälig eine Lösung von 6 Thln. Jod und 9 Thln. Jodkalium in 10 Thln. Wasser ein, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn bei mässiger Wärme. Hellbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist. In Aether, Chloroform und fetten Oelen ist das Aristol leicht löslich.

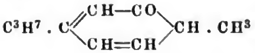
Isobutylkresoljodid: $\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)(C^4H^9)O \\ C^6H^3(CH^3)(C^4H^9)O \end{matrix}\!\!>\!JH$ (?), Europhen, wird in analoger Weise wie das Aristol aus Isobutyl-Kresol dargestellt. Gelbes, wenig beständiges Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in fetten Oelen ist.

Thymacetin: $C^6H^2\begin{cases} CH^3 \\ C^3H^7 \\ O.C^2H^5 \\ NH.C^2H^3O \end{cases}$, entspricht in seiner Darstellungsweise der des Phenacetins (siehe S. 921). Weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver.

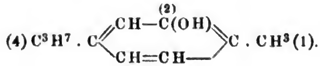
Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (Carvon). Das mit dem Thymol isomere, jedoch nicht den Charakter eines Phenols, vielmehr den eines Ketons tragende Carvol bildet den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des ätherischen Kümmelöls, des Oels von *Carum carvi* (bis 50 Proc.), und kann daraus durch wiederholte Fractionirung des über 200° siedenden Antheils gewonnen werden. Es findet sich ferner in dem ätherischen Oel des Dillsamens, *Anethum graveolens* (etwa 30 Proc.), sowie in einer linksdrehenden Modification in dem ätherischen Oel der Krauseminze, *Mentha crispa* und *M. viridis* und in dem ätherischen Oel des Holzes von *Lindera sericea*, einer japanischen Laurinee. Das Carvol bildet eine farblose, kümmelartig riechende, bei 224 bis 225° C. siedende, rechtsdrehende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,960 bei 18° C. Bei längerer Aufbewahrung nimmt das Carvol eine gelbliche Färbung und eine etwas weniger dünnflüssige Consistenz an. Das specifische Gewicht beträgt alsdann 0,970. Mit Alkohol verdünnt, wird altes Carvol durch Eisenchlorid röthlichviolett gefärbt; frisches Carvol erleidet hierdurch keine Färbung. Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich das Carvol zu Schwefelwasserstoff-Carvol: $(C^{10}H^{14}O)^2H^2S$, welches in farblosen, geruchlosen, seidenglänzenden, bei 187° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in kaltem Alkohol (1 : 140) und Aether schwer löslich, leicht löslich in Benzol (1 : 10) und in Chloroform (1 : 4) sind. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Carvol oder Kümmelöl, welches von dem grössten Theil des unter 200° siedenden Carvens befreit ist, in etwa der Hälfte Alkohol löst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und diese alsdann mit $^1/_{10}$ starken Ammoniaks versetzt. Die beim Stehen sich bildende Krystallmasse ist nach dem Abtropfen und Auswaschen mit wenig kaltem Alkohol, aus heissem Alkohol oder Chloroform umzukrystallisiren. Durch alkoholische Natronlauge wird diese Verbindung zerlegt, indem Schwefelnatrium und Carvol, welches nach dem Verdünnen mit Wasser abgeschieden wird, entsteht. Bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelwasserstoff-Carvol, welches in wenig Alkohol fein vertheilt ist, entsteht, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, eine amorphe, in Alkohol unlösliche, in Aether lösliche Verbindung $(C^{10}H^{13}.SH)^2H^2S$.

Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht das Carvol in Dihydrocarveol: $C^{10}H^{17}.OH$, einen secundären, bei 224° C. siedenden Alkohol, über. Durch weitere Reduction resultirt hieraus das nicht unzersetzt flüchtige Tetrahydrocarveol: $C^{10}H^{19}.OH$. Kaliumpermanganat führt das Carvol bei gewöhnlicher Temperatur in Oxyterpenylsäure: $C^8H^{12}O^3$, über; farblose, bei 190 bis 192° C. schmelzende Nadeln. Mit HCl und HBr vereinigt sich das Carvol bei 0° zu leicht zersetzbarem Carvolhydrochlorid: $C^{10}H^{14}O.HCl$, bezüglich Carvolhydrobromid: $C^{10}H^{14}O.HBr$. Wird letztere Verbindung bei 0° mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so geht sie in das mit dem Carvol isomere Eucarvol über; pfefferminzartig riechende, bei 210 bis 215° siedende Flüssigkeit, die bei einstündigem Kochen in Carvacrol (siehe unten) übergeht.

Mit Hydroxylamin verbindet sich das Carvol zu dem bei 71° C. schmelzenden, rechtsdrehenden Carvoxim: $C^{10}H^{14}N.OH$. Letzteres ist physikalisch isomer mit der linksdrehenden Nitrosoverbindung des Carvens, Limonens und Hesperidens (siehe dort). Concentrirte Schwefelsäure führt das Carvoxim bei gewöhnlicher Temperatur in Amidothymol: $C^{10}H^{12}(NH^2).OH$, über; farblose, bei 173 bis 174° C. schmelzende Blättchen. Mit Phenylhydrazin liefert das Carvol die krystallisirbare, bei 106° C. schmelzende Verbindung $C^{10}H^{14}:N—NH.C^6H^5$. Das Carvol steht in naher Beziehung zu dem Carvacrol (siehe unten):



Carvol



Carvacrol

Carvacrol: $C^{10}H^{13}.OH$ (Oxycymol, β-Cymophenol), entsteht durch moleculare Umlagerung des Carvols, beim 3 bis 4 stündigen Kochen desselben mit $^1/_{10}$ glasiger Phosphorsäure. Glatter erfolgt die Umwandlung, wenn 50 Thle. Carvolhydrochlorid (s. oben) mit 1 Thl. $ZnCl^2$ und 20 Thln. Eisessig $^1/_4$ Stunde, oder Eucarvol (s. oben) 1 Stunde lang gekocht wird. Es wird ferner gebildet beim Schmelzen von Cymolsulfosäure mit Kalihydrat und beim Erhitzen von Camphor (s. dort) mit $^1/_5$ seines Gewichts Jod. Das Carvacrol findet sich in den ätherischen Oelen von *Origanum hirtum* und anderer Origanumarten, von *Satureja hortensis* und von *S. montana*, in den spanischen (50 bis 60 Proc.) und in einigen deutschen und französischen Thymianölen (neben Thymol), sowie vielleicht auch in dem Oel von *Thymus serpyllum* und der Curcumawurzel. Es bildet ein dickes, bei —20° C. erstarrendes, bei 233 bis 235° C. siedendes Oel von 0,983 specif. Gewicht bei 15° C. Mit Schwefelwasserstoff geht es ebensowenig wie das Thymol eine Verbindung ein. Es ist optisch inactiv. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün. Concentrirte Schwefelsäure führt das Carvacrol in eine Sulfosäure über, die bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Thymochinon liefert. Beim Erhitzen seiner Natriumverbindung im Kohlensäurestrome wird das Natriumsalz der Carvacrotinsäure: $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, welche isomer mit der Thymotinsäure (siehe S. 933) ist, gebildet. Die Carvacrotinsäure bildet lange, bei 136° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung geben.

Zur Kennzeichnung des Carvacrols erwärmt man dasselbe mit dem gleichen Gewicht Carbanil (s. S. 895) und wenig Al^2Cl^6, und krystallisirt die hierbei entstandene Verbindung $C^{10}H^{13}.O.CO.NH.C^6H^5$ aus Ligroïn um; farblose, bei 140° C. schmelzende Nadeln.

Carvacroljodid: $C^{10}H^{13}.OJ$, wird entsprechend dem Aristol (s. S. 934) dargestellt. Gelbbraunes, bei 50° C. erweichendes, bei 90° C. schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist.

II. Zweiatomige Phenole.

$C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$
Brenzcatechin Resorcin Hydrochinon	Orcin Homobrenzcatechin	Betaorcin Hydrophloron.

Die zweiatomigen Phenole finden sich zum Theil fertig gebildet im Pflanzenreiche vor. Einige davon entstehen beim Schmelzen von Harzen mit Kalihydrat, sowie bei der Zersetzung gewisser Flechtensäuren. Künstlich werden sie erzeugt beim Schmelzen der Monohalogensubstitutionsproducte oder der Sulfosäuren einatomiger Phenole, sowie der Disulfosäuren oder der Halogenmonosulfosäuren des Benzols und seiner Homologen mit Kalihydrat. So liefern z. B. die Verbindungen

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\Cl\end{cases},\quad C^6H^4\begin{cases}OH\\SO^3H\end{cases},\quad C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\SO^3H\end{cases}\quad \text{und}\quad C^6H^4\begin{cases}Cl\\SO^3H\end{cases}$$

beim Schmelzen mit Kalihydrat sämmtlich Dioxybenzol: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

Bei diesen Schmelzprocessen entstehen nicht immer die den Ausgangsmaterialien entsprechenden zweiatomigen Phenole, da häufig hierbei eine moleculare Umlagerung stattfindet. So liefert z. B. die Ortho-, Meta- und Para-Brombenzolsulfosäure: $C^6H^4Br.SO^3H$, beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Resorcin, d. h. Metadioxybenzol: $C^6H^4(OH)^2$ (1, 3).

Die zweiatomigen Phenole können auch durch Diazotirung (siehe S. 900) der Amidoverbindungen der einatomigen Phenole, sowie durch Destillation der aromatischen Dioxysäuren mit Aetzkalk erhalten werden.

Die der Parareihe angehörenden zweiatomigen Phenole liefern bei der Oxydation die um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Chinone, z. B.:

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C^6H^4(OH)^2} + O = H^2O + \underset{\text{Chinon.}}{C^6H^4O^2}$$

Brenzcatechin: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ (1, 2).

Syn.: Orthodioxybenzol, Pyrocatechin, Pyrocatechusäure, Oxyphensäure.

Das Brenzcatechin findet sich in geringer Menge in den grünen Blättern des wilden Weins, *Ampelopsis hederacea*, in den gelben Rübenblättern, im Rohzucker, in dem Extracte verschiedener Gummibäume, in verschiedenen Kinosorten und im rohen Holzessig (0,1 bis 0,2 Proc.). Als Brenzcatechinschwefelsäure: $C^6H^4\begin{cases}O.SO^3H\\OH\end{cases}$, kommt es im pathologischen Harn und im Pferdeharn vor.

Das Brenzcatechin entsteht bei der trockenen Destillation des Catechu, des Kino, der Protocatechusäure, der Moringerbsäure, der Kaffeegerbsäure, sowie

verschiedener anderer eisengrünender Gerbsäuren (s. dort). Es wird ferner gebildet durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali auf Braunkohle und auf Harze, wie z. B. Benzoë, Guajakharz etc.; beim Erhitzen von Cellulose mit Wasser auf 200° C.; beim Erhitzen von Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}O\,.\,CH^3\\OH\end{cases}$, mit Jodwasserstoffsäure auf 200° C.; beim Schmelzen von Orthojodphenol: $C^6H^4(OH)J$, oder von Orthophenolsulfosäure: $C^6H^4(OH)SO^3H$, mit Kalihydrat etc.

Zur Darstellung des Brenzcatechins erhitzt man in einer geräumigen Retorte gepulvertes Catechu oder Kino rasch über ihren Schmelzpunkt und verdichtet die Dämpfe in einer gut gekühlten Vorlage. Beim Verdunstenlassen der resultirenden braunen Flüssigkeit bei 25 bis 30° C. scheiden sich allmälig Krystalle aus, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier und darauf folgende Sublimation zu reinigen sind.

In grösserer Menge lässt sich das Brenzcatechin durch Einleiten von Jodwasserstoff in Guajacol, den von 200 bis 205° C. siedenden Antheil des Buchentheerkreosots, welches man in einer Retorte im Oelbad auf 200° C. erhitzt, darstellen. Die Einwirkung des Jodwasserstoffs ist so lange fortzusetzen, als noch Jodmethyl entweicht, und ist alsdann der Rückstand durch Rectification zu reinigen.

Das Brenzcatechin sublimirt in weissen, glänzenden, bitter schmeckenden, schwach riechenden, rhombischen Blättchen. Aus Lösungsmitteln krystallisirt es in kurzen, säulenförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 104° C. und siedet bei 240 bis 245° C. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün; durch Zusatz von wenig Natriumcarbonat oder Ammoniak geht die Färbung in Violett über. Die Lösungen in Kalilauge oder Ammoniak färben sich an der Luft zunächst grün, dann braun und schliesslich schwarz. Bleiacetat erzeugt in der wässerigen Brenzcatechinlösung einen weissen Niederschlag: $C^6H^4O^2Pb$. Die Lösungen edler Metalle werden schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung jedoch erst in der Siedehitze durch Brenzcatechin reducirt. Durch Einwirkung von Brom entsteht Tetrabrombrenzcatechin: $C^6Br^4(OH)^2$, in braunen, bei 187° C. schmelzenden Nadeln. Acetylchlorid erzeugt das in Wasser unlösliche, krystallisirbare Diacetylbrenzcatechin: $C^6H^4(O\,.\,C^2H^3O)^2$.

Brenzcatechin-Monomethyläther: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$, Guajacol, findet sich im Buchenholztheer und macht einen Hauptbestandtheil des daraus gewonnenen Kreosots (siehe dort) aus. Aus letzterem wird es durch wiederholte fractionirte Destillation gewonnen, wobei schliesslich die zwischen 200 und 205° C. übergehenden Antheile gesondert werden. Dieses Liquidum wird alsdann unter 0° abgekühlt und, nach Zusatz eines Kryställchens festen Guajacols, der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind hierauf bei niedriger Temperatur abzupressen und nöthigenfalls noch aus Petroleumäther umzukrystallisiren. Guajacol entsteht ferner bei der trockenen Destillation des Guajakharzes, sowie synthetisch beim Erhitzen gleicher Molecüle Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsauren Kaliums in einem geschlossenen Gefässe auf 170 bis 180° C., oder durch Erhitzen einer Lösung von 23 Gewthln. Natrium, 110 Gewthln. Brenzcatechin und 142 Gewthln. Jodmethyl in Methylalkohol am Rückflusskühler, Lösen des von Methylalkohol befreiten Rückstandes in Natronlauge, Zerlegen der filtrirten Lösung mit Salzsäure und Krystallisirenlassen des zuvor rectificirten Guajacols unter 0°.

Das reine Guajacol bildet farblose, rhomboëdrische, bei 33° C. schmelzende Krystalle von aromatischem Geruch. Es siedet bei 205° C. Einmal ge-

schmolzen, bleibt es lange Zeit flüssig. Das specifische Gewicht des flüssigen Guajacols beträgt bei 15° C. 1,143. In Wasser ist es 1 : 50 löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure etc. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch etwas mehr Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Mit den Alkali- und den alkalischen Erdmetallen liefert das Guajacol salzartige, wenig beständige Verbindungen.

Das Guajacol findet als Antisepticum arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, den Schmelzpunkt, den Siedepunkt, das specifische Gewicht, die Löslichkeit in Wasser 1 : 50 mit neutraler Reaction und die vollständige Flüchtigkeit. Concentrirte reine Schwefelsäure färbe es bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Benzoyl-Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\O.C^7H^5O\end{cases}$, Benzosol, *Guajacolum benzoicum*, wird durch 2stündige Einwirkung äquivalenter Mengen von Benzoylchlorid auf Guajacol (oder Guajacolkalium) bei gewöhnlicher Temperatur und darauffolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Das Reactionsproduct ist hierauf mit Wasser zu waschen und schliesslich aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren. Farb-, geruch- und geschmacklose, bei 59° C. schmelzende kleine Krystalle, welche fast unlöslich in Wasser sind.

Cinnamyl-Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\O.C^9H^7O\end{cases}$, Styracol, *Guajacolum cinnamylicum*, entsprechend dem Benzoyl-Guajacol, unter Anwendung von Cinnamylchlorid, dargestellt, bildet lange, farblose, bei 130° C. schmelzende Nadeln, welche nahezu unlöslich in Wasser sind.

Salicyl-Guajacol, Guajacolsalol, siehe Salole.

Guajacolcarbonat: $CO\begin{matrix}<O.C^6H^4.OCH^3\\<O.C^6H^4.OCH^3\end{matrix}$, *Guajacolum carbonicum*, entsteht durch Einleiten von $COCl^2$ in eine concentrirte Lösung von Guajacolnatrium. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Weisse, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, kleine Krystalle, welche bei 86 bis 90° C. schmelzen. In Wasser ist das Guajacolcarbonat unlöslich.

Obige Guajacoläther sind arzneilich empfohlen.

Der Brenzcatechin-Dimethyläther: $C^6H^4(OCH^3)^2$, Veratrol, bildet sich beim Erhitzen von Veratrumsäure mit Aetzbaryt, sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf Guajacolkalium. Er ist ein farbloses, aromatisch riechendes, bei 205° C. siedendes Oel vom specif. Gewicht 1,086 bei 15° C., welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt.

Resorcin: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ (1, 3).

Moleculargewicht: 110.
(In 100 Theilen, C: 65,45; H: 5,46; O: 29,09.)

Syn.: Metadioxybenzol, *Resorcinum*.

Das Resorcin wird gebildet beim Schmelzen von Ammoniakgummi, Sagapenum-, Galbanum-, Asa foetida-, Acaroïdharz etc. mit Kalihydrat, sowie beim Schmelzen von Metachlorphenol, Metaphenolsulfosäure, Metabenzoldisulfosäure und von verschiedenen anderen, auch nicht der Metareihe angehörenden Disubstitutionsproducten des Benzols mit Kalihydrat.

Auch bei der trockenen Destillation von Brasilin oder von Brasilienholzextract wird es in beträchtlicher Menge gebildet.

Zur Darstellung des Resorcins im Kleinen schmilzt man Ammoniak- oder Galbanumharz, welches durch Lösen in Alkohol und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Wasser von den darin enthaltenen gummiartigen Substanzen befreit ist, mit der $2\frac{1}{2}$- bis 3fachen Menge Kalihydrat so lange in einem Silbertiegel, bis die Masse homogen geworden ist. Nach dem Erkalten löse man die Schmelze in Wasser, säure die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttele sie alsdann mit Aether aus. Der nach dem Verdunsten des Aetherauszugs verbleibende Rückstand ist durch directe Destillation, wobei die bei 270 bis 280° übergehenden Antheile zu sondern sind, zu reinigen.

Technisch wird das Resorcin gewonnen durch mehrstündiges Schmelzen der Benzoldisulfosäuren, welche durch Erhitzen von 1 Thl. Benzol und 2 Thln. Schwefelsäure von 1,840 specif. Gewicht auf etwa 270° C. oder durch Vermischen von 9 Thln. rauchender Schwefelsäure mit 2,4 Thln. Benzol und gelindes Erwärmen gebildet werden, mit Natronhydrat. Die Benzoldisulfosäuren werden zu diesem Zweck zunächst durch Sättigung des mit Wasser verdünnten Reactionsproductes mit Kalkmilch in das Calciumsalz übergeführt, die Lösung der letzteren mit Na^2CO^3 umgesetzt, die hierdurch gebildeten Natriumsalze zur Trockne verdampft und der Rückstand mit der $2\frac{1}{2}$fachen Menge Aetznatron in gusseisernen Kesseln bei 270° C. 8 bis 9 Stunden lang geschmolzen:

$$C^6H^4(SO^3Na)^2 + 2\,NaOH = C^6H^4(OH)^2 + 2\,Na^2SO^3.$$

Aus dieser Schmelze wird alsdann das Resorcin nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Aether extrahirt und wie oben erörtert gereinigt.

Eigenschaften. Das Resorcin krystallisirt in farblosen Tafeln oder Prismen, welche sich in weniger als dem gleichen Gewicht Wasser, sowie auch in Alkohol und Aether leicht lösen, kaum jedoch in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Es reagirt neutral, besitzt einen kratzenden, süsslichen Geschmack und einen sehr schwachen, eigenartigen Geruch. Bei der Aufbewahrung nimmt es allmälig eine röthliche Farbe an. Es schmilzt im ganz trockenen und reinen Zustand bei 118° C., weniger rein bei 111 bis 112° C., es siedet bei 276° C., verflüchtigt sich jedoch schon bei viel niedrigerer Temperatur. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett; Bleiacetat verursacht keine Fällung; Silberlösung wird nur in der Wärme reducirt. Durch Bleiessig wird Resorcinlösung gefällt. Durch Einwirkung von starker, kalter Salpetersäure wird das Resorcin in Trinitroresorcin: $C^6H(NO^2)^3(OH)^2$ (Styphninsäure, Oxypikrinsäure), verwandelt, die in gelben, bei 175,5° C. schmelzenden, hexagonalen Prismen krystallisirt. Diese Säure entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele Gummiharze, Pflanzenextracte, wie z. B.: *Galbanum*, *Ammoniacum*, *Asa foetida*, *Sagapenum*, Gelbholz-, Sandelholz-, Fernambukextract. Die Darstellung der Styphninsäure aus Resorcin entspricht der der Pikrinsäure aus Phenol (siehe dort).

Bromwasser fällt aus wässeriger Resorcinlösung Tribromresorcin: $C^6HBr^3(OH)^2$, welches aus heissem Wasser in farblosen, bei 111° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Diacetylresorcin: C^6H^4

$(O.C^2H^3O)^2$, ist eine bei 278° siedende Flüssigkeit. Der Resorcinmethyläther: $C^6H^4(OH)(OCH^3)$, siedet bei 243°C., der Resorcindimethyläther: $C^6H^4(O.CH^3)^2$, bei 214°C.

Um kleine Mengen von Resorcin nachzuweisen, versetzt man eine ätherische Lösung (1 : 80) mit einigen Tropfen Salpetersäure (von 1,25 specif. Gewicht), die mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigt ist (auf 1 g Resorcin 10 bis 11 Tropfen), lässt 24 Stunden stehen, sammelt das ausgeschiedene Diazoresorcin und löst es in wässerigem Ammoniak, wodurch die kleinsten Mengen dieser Verbindung mit blauvioletter Farbe gelöst werden.

Erhitzt man eine geringe Menge von Resorcin mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid einige Minuten lang bis nahe zum Sieden, so entsteht eine gelbrothe Schmelze, die beim Lösen in verdünnter Natronlauge intensiv grüne Fluorescenz zeigt (Fluoresceïn). Erwärmt man eine ammoniakalische Resorcinlösung mit sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine grüne Färbung, die beim Kochen in wenigen Minuten tief blau wird. (Resorcinblau). Ueber das Verhalten des Resorcins zu Chloroform etc. siehe S. 144.

Erwärmt man ein Kryställchen Resorcin mit der doppelten Menge Weinsäure und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so tritt eine intensiv carminrothe Färbung auf (vergl. S. 507). Wird an Stelle der Weinsäure Citronensäure angewendet, so tritt vorübergehend eine blauviolette, bei weiterem gelindem Erwärmen jedoch verblassende Färbung auf. Verdünnt man alsdann letzteres Reactionsproduct mit etwa 20 ccm einer Mischung aus 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Wasser und übersättigt die Lösung mit Ammoniak, so tritt eine intensiv chininblaue Fluorescenz ein.

Das Resorcin findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften in der Chirurgie Verwendung. In noch weit ausgedehnterem Maasse dient es zur Herstellung von Farbstoffen.

Prüfung. Die Reinheit des Resorcins ergiebt sich durch die weisse Farbe, den Schmelzpunkt, die vollständige Flüchtigkeit, die Löslichkeit in einer gleichen Menge Wasser, sowie durch die Farb- und Geruchlosigkeit und die neutrale Reaction letzterer Lösung.

Resorcinol wird als amorphes, braunes, nach Jod riechendes Pulver erhalten, beim Erwärmen gleicher Theile Resorcin und Jodoform. Eucalyptoresorcin, durch Erwärmen äquivalenter Mengen von Resorcin und Eucalyptol, und Umkrystallisiren der hierbei resultirenden krystallinischen Masse aus Alkohol dargestellt, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist.

Resorcin-Quecksilberacetat, in ähnlicher Weise wie das Thymolquecksilberacetat (s. S. 933) bereitet, bildet ein gelbes, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, welches 68,9 Proc. Quecksilber enthält.

Thioresorcin: $C^6H^4O^2S^2$ (?), soll durch Erhitzen von Resorcin mit Schwefel oder mit Chlorschwefel: S^2Cl^2, dargestellt werden. Gelblich-weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Gegen Hautkrankheiten empfohlen. Dijod-

thioresorcin: $C^6H^2J^2O^2S^2$ (?), ist ein amorphes, in Wasser unlösliches, braunes Pulver.

Dijodresorcinsulfosaures Kalium: $C^6HJ^2(OH)^2.SO^3K$, Picrol, wird als Antisepticum empfohlen. 110 Thle. Resorcin werden mit 100 Thln. Schwefelsäure von 1,84 specif. Gewicht einige Tage stehen gelassen, die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, mit $BaCO^3$ gesättigt und das Filtrat mit K^2SO^4 (88 Thln.) umgesetzt. Auf die genügend eingedampfte Lösung des so gebildeten resorcinsulfosauren Kaliums: $C^6H^3(OH)^2.SO^3K$, lässt man hierauf Jodsäure und alkoholische Jodlösung (auf 5 Mol. $C^6H^3(OH)^2.SO^3K$ 2 Mol. HJO^3 und 8 Atome J) einwirken und verdunstet die farblose Flüssigkeit im Vacuum. Weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver von stark bitterem Geschmack, welches sich in Wasser 1 : 5 mit saurer Reaction auflöst. Auch in Alkohol, Aether und Collodium ist das Picrol löslich.

Lakmoïd (Resorcinblau). Unter dieser Bezeichnung findet ein Resorcinfarbstoff als Indicator für alkalimetrische Bestimmungen Verwendung. Die Lösung des Lakmoïds in verdünntem Alkohol (1 : 100) zeigt in ihrem Verhalten gegen Basen und Säuren grosse Aehnlichkeit mit Lackmuslösung.

Zur Darstellung des Lakmoïds erhitzt man in einem Kolben ein Gemisch von 100 Thln. Resorcin, 5 Thln. Natriumnitrit und 5 Thln. Wasser allmälig im Oelbad auf 110° C. Bei letzterer Temperatur erfolgt eine lebhafte Reaction und nimmt der Kolbeninhalt rasch eine rothe Färbung an. Ist die Einwirkung wieder ruhiger geworden, so erhitzt man von Neuem, ohne hierbei jedoch 115 bis 120° C. zu überschreiten, bis die Masse blaue Farbe angenommen und die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hat. Hierauf verdünnt man mit etwas Wasser, versetzt die tiefblaue Lösung mit einer entsprechenden Menge Salzsäure, sammelt den Niederschlag nach dem Erkalten, wäscht ihn mit wenig Wasser aus und trocknet ihn im Dampfbad.

Das Lakmoïd bildet rothbraune, glänzende, amorphe Massen, die sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in reinem Wasser und Aether, gar nicht in Benzol und Chloroform lösen. Die Lösungen des Lakmoïds sind roth gefärbt, werden jedoch durch ein Spur Alkali sofort blau gefärbt.

Hydrochinon: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ (1, 4).

Syn.: Paradioxybenzol.

Das Hydrochinon wird gebildet bei der trockenen Destillation der Chinasäure und beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd. Es entsteht ferner bei der Spaltung des Arbutins mit verdünnter Schwefelsäure und Fermenten (neben Methylhydrochinon); bei der Reduction von Chinon mit schwefliger Säure; bei der Oxydation des Anilins mittelst Chromsäure; beim Schmelzen von Parajodphenol mit Kalihydrat etc.

Um Hydrochinon darzustellen, suspendirt man Chinon (s. unten) fein in Wasser und leitet Schwefligsäureanhydrid bis zur Entfärbung ein:

$$C^6H^4O^2 + SO^2 + 2H^2O = C^6H^4(OH)^2 + H^2SO^4.$$

Hierauf dampft man die farblose Flüssigkeit bei mässiger Temperatur zur Krystallisation ein oder entzieht derselben das gebildete Hydrochinon durch Aether.

Zur Darstellung des Hydrochinons aus Anilin wird in ein gut abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. Anilin, 25 Thln. Wasser und 8 Thln. concentrirter Schwefel-

säure, unter häufigem Umschütteln, fein gepulvertes Kaliumdichromat (3 Thle.) oder besser eine concentrirte Lösung von Natriumdichromat (etwa 3 Thle.) in kleinen Mengen eingetragen, bis der anfänglich entstehende dunkle Niederschlag sich zu einer trüben, braunen Flüssigkeit wieder gelöst hat. Hierauf leitet man Schwefligsäureanhydrid bis zur Sättigung in die Flüssigkeit und schüttelt dieselbe, nach dem Filtriren, mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und Thierkohle, umkrystallisirt.

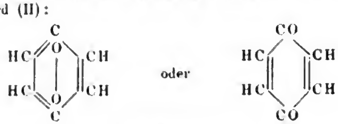
Das Hydrochinon krystallisirt aus Lösungen in farblosen, hexagonalen, süss schmeckenden Prismen, welche in Wasser (1 : 17), Alkohol und Aether leicht löslich sind. In kaltem Benzol ist Hydrochinon sehr schwer löslich. Durch Sublimation resultirt es in glänzenden, monoklinen Blättchen. Es schmilzt bei 169° C. Bleiacetat fällt wässerige Hydrochinonlösung nicht; Ammoniak färbt sie rothbraun; Eisenchlorid verursacht in geringer Menge zunächst eine grünliche, von Chinhydron herrührende Färbung, die auf weiteren Zusatz, in Folge einer Bildung von Chinon, verschwindet. Oxydirende Körper führen das Hydrochinon in Chinon über. Mit Chinon verbindet es sich direct zu Chinhydron: $C^{12}H^{10}O^4$, welches sich beim Vermischen der beiderseitigen wässerigen Lösungen in glänzenden, goldgrünen Blättchen abscheidet. Das Hydrochinon reducirt Silbernitratlösung beim Erwärmen; Fehling'sche Kupferlösung wird schon in der Kälte reducirt. Das Hydrochinon verbindet sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid, Ameisensäure, Blausäure, Aceton, Anilin etc. zu leicht zersetzbaren Verbindungen.

Das Hydrochinon findet seiner antiseptischen Eigenschaften wegen eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Die Prüfung auf Reinheit entspricht der des Resorcins.

Methylhydrochinon: $C^6H^4(OH)O.CH^3$, entsteht neben Hydrochinon bei der Spaltung des Arbutins mit verdünnten Säuren, sowie durch Erhitzen von Hydrochinon mit KOH und CH^3J (je 1 Mol.) und etwas Methylalkohol auf 110° C. Tafelförmige, bei 53° C. schmelzende, bei 243° C. siedende Krystalle. Dimethylhydrochinon: $C^6H^4(O.CH^3)^2$, schmilzt bei 56° C. und siedet bei 205° C. Aethylhydrochinon: $C^6H^4(OH)O.C^2H^5$, findet sich in geringer Menge im Sternanisöl; dünne, glänzende, bei 66° C. schmelzende und bei 247° C. siedende Blättchen. Diäthylhydrochinon: $C^6H^4(O.C^2H^5)^2$, bildet dünne, bei 72° C. schmelzende Blätter.

Chinon: $C^6H^4O^2$ *) (Benzochinon), wird gebildet bei der Oxydation von Hydrochinon, Anilin, Para-Phenylendiamin, Para-Phenolsulfosäure, Benzidin,

*) Als „Chinone" bezeichnet man eine Anzahl aromatischer Verbindungen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ableiten. Es ist noch unentschieden, ob die beiden Sauerstoffatome durch je eine Affinitätseinheit unter sich gebunden sind (I), oder ob durch ihren Eintritt eine der vorhandenen doppelten Bedingungen aufgehoben und hierdurch ein Diketon gebildet wird (II):



I. Benzochinon II.

Chinasäure und anderen Benzolderivaten mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit verdünnter Chromsäurelösung.

Zu seiner Darstellung destillirt man vorsichtig 1 Thl. gepulverter Chinasäure mit 4 Thln. Braunstein und 1 Thl. Schwefelsäure, die zuvor mit $^1/_2$ Thl. Wasser verdünnt ist. Sobald die Reaction beginnt, entfernt man das Feuer. Das Chinon destillirt unter starkem Schäumen mit den Wasserdämpfen über.

Am zweckmässigsten gewinnt man das Chinon, indem man 1 Thl. Anilin in 8 Thln. Schwefelsäure und 30 Thln. Wasser löst und in das erkaltete Gemisch unter Abkühlen allmälig $3^1/_2$ Thle. gepulverten Kaliumdichromats oder besser eine concentrirte Lösung von $3^1/_2$ Thln. Natriumdichromat einträgt. Hierauf lässt man das Gemisch einige Stunden stehen, erwärmt alsdann auf circa 35° C. und schüttelt die wieder erkaltete Masse schliesslich mit Aether aus. Aus den durch Abdestilliren eingeengten Auszügen scheidet sich das Chinon in goldgelben Blättchen aus. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn kann es noch weiter gereinigt werden.

Noch besser stellt man zunächst reines Hydrochinon dar (s. oben), löst dies in wenig Wasser, fügt concentrirte Schwefelsäure (auf 1 Thl. $C^6H^4(OH)^2$ 2 Thle. H^2SO^4) und hierauf unter Abkühlung so lange Natriumdichromatlösung zu, bis der Niederschlag eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Letzterer wird abfiltrirt und das Filtrat zur Gewinnung des noch gelösten Chinons mit Aether ausgeschüttelt.

Das Chinon bildet gelbe, durchdringend riechende, bei 116° C. schmelzende Blättchen, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether lösen. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Tetrachlorchinon: $C^6Cl^4O^2$, Chloranil, entsteht bei der Einwirkung von HCl und $KClO^3$ auf viele Benzolderivate, s. S. 910.

Tetrahydrochinon: $C^6H^8O^2$, entsteht in farblosen, bei 78° C. schmelzenden Prismen, beim Erhitzen der Succinylbernsteinsäure: $C^6H^6O^2(CO.OH)^2$, deren Aethyläther durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäure-Aethyläther gebildet wird. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht das Tetrahydrochinon in Chinit: $C^6H^{10}(OH)^2$, Dioxyhexamethylen, über; krystallinische, bei 144° C. schmelzende, zunächst süss, dann bitter schmeckende Krusten.

Orcin: $C^6H^3(CH^3)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + H^2O$ (1, 3, 5), Dioxytoluol, findet sich fertig gebildet in vielen Flechten der Familien *Roccella* und *Lecanora*. Es bildet sich aus den in jenen Flechten vorkommenden Säuren, der Orsellinsäure, der Evernsäure, der Lecanorsäure, der Erythrinsäure, der Roccellsäure, beim Erhitzen für sich

---

Durch reducirende Agentien werden die gewöhnlich gelb oder roth gefärbten Chinone durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in farblose Hydrochinone (zweiatomige Phenole) verwandelt, die durch Behandlung mit Oxydationsmitteln leicht wieder Chinone liefern. Die Chinone der Benzolreihe, die eigentlichen oder Parachinone, verbinden sich mit 2 Mol. Hydroxylamin zu Chinondioximen, dagegen nicht mit Phenylhydrazin. Die Chinone des Naphtalins, Anthracens und Phenanthrens, welche zum Unterschiede von den Chinonen der Benzolreihe geruchlos und nicht flüchtig sind, verbinden sich auch mit Phenylhydrazin. Letztere Chinone sind zum Theil Paradiketone (z. B. Anthrachinon), zum Theil Orthodiketone (z. B. β-Naphtochinon und Phenanthrenchinon). Mit Anilin und anderen Basen, sowie mit ein- und mehratomigen Phenolen verbinden sich die Chinone direct.

oder beim Kochen mit Aetzkalk. Es entsteht ferner beim Schmelzen von Aloë oder von Brom- und Chlortoluolsulfosäure, von Bromkresol und Bromtoluol mit Kalihydrat.

Das Orcin krystallisirt in farblosen, süss schmeckenden, monoklinen Prismen, welche im wasserhaltigen Zustand bei 58° C., im wasserfreien bei 107° C. schmelzen. Es siedet bei 290° C. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett; Bleiessig erzeugt einen weissen Niederschlag. An der Luft färbt es sich allmälig roth. Chlorkalklösung ruft vorübergehend eine rothviolette Färbung hervor. Chlorwasser und Bromwasser erzeugen Pentachlororcin: $C^6Cl^3(CH^3)(OCl)^2$, Schmelzp. 120,5° C., bezüglich Pentabromorcin: $C^6Br^3(CH^3)(OBr)^2$, Schmelzp. 126° C.

Trockenes Ammoniak verbindet sich mit dem Orcin zu krystallinischem Orcinammoniak: $C^7H^8O^2.NH^3$, welches sich durch Einwirkung der Luft in ein rothbraunes, krystallinisches Pulver von Orceïn: $C^{28}H^{24}N^2O^7$, verwandelt. Letzteres löst sich in Alkohol mit schön rother, in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Orseillefarbstoffs (s. dort); auch der Lackmusfarbstoff steht dazu in naher Beziehung.

Homobrenzcatechin: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}(CH^3:OH:OH = 1:3:4)$, findet sich neben Brenzcatechin im Kienrusse und in dessen Destillat: Asbolin. Es entsteht aus seinem Methyläther, dem Kreosol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, sowie bei der trocknen Destillation der Berberinsäure. Es bildet farblose, bei 51° C. schmelzende, unzersetzt destillirbare (bei 251° C.), dem Brenzcatechin sehr ähnliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün; auf weiteren Zusatz von wenig Sodalösung tritt eine rothviolette Färbung ein.

Homobrenzcatechin-Methyläther: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$, Kreosol, Homoguajacol, bildet neben Guajacol (s. S. 937) einen Hauptbestandtheil des Buchentheerkreosots. Es entsteht neben Guajacol bei der trocknen Destillation des Guajakharzes. Zur Reindarstellung des Kreosols versetzt man die ätherische Lösung des gegen 220° C. siedenden Antheils des Buchentheerkreosots mit concentrirter alkoholischer Kalilauge. Es scheidet sich hierdurch krystallinisches Kreosolkalium: $C^8H^9KO^2 + 2H^2O$, ab, aus dem nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol das Kreosol durch Salzsäure abgeschieden werden kann.

Das Kreosol ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit, die bei 221° C. siedet. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün.

Der Homobrenzcatechin-Dimethyläther: $C^6H^3(CH^3)(OCH^3)^2$, ist in dem in Kalilauge unlöslichen Theile des Buchentheerkreosots enthalten. Er ist eine farblose, bei 214 bis 218° C. siedende Flüssigkeit.

Zu den Dioxytoluolen: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$, zählt ferner das Isoorcin und das Hydrotoluchinon, welche beide nadelförmige Krystalle bilden, die in Wasser leicht löslich sind. Ersteres (Schmelzp. 104° C.) entsteht beim Schmelzen von Toluoldisulfosäure und von Monobromparakresol mit Kalihydrat, letzteres (Schmelzp. 124° C.) durch Reduction des Toluchinons.

Betaorcin: $C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2$, Xylolorcin. In naher Beziehung zu dem Orcin steht das Betaorcin: $C^8H^{10}O^2$, welches aus Betausninsäure und einigen anderen in den Flechten vorkommenden Säuren in ähnlicher Weise wie

das Orcin gebildet wird. Es krystallisirt in sublimirbaren, farblosen, quadratischen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind und sich durch Ammoniak an der Luft roth färben. Schmelzp. 163° C.

Hydrophloron: $C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2$, Para-Xylohydrochinon, wird durch Reduction des im Buchenholztheer enthaltenen Phlorons: $C^8H^8O^2$, durch schweflige Säure erhalten. Silberglänzende, bei 212° C. schmelzende Blättchen.

Mesorcin: $C^6H(CH^3)^3(OH)^2$, Dioxymesytilen, findet sich als Monomethyläther in dem bei 240 bis 241° C. siedenden, als Blauöl oder Cörulignol bezeichneten Antheil des Buchenholztheers. Die alkoholische Lösung dieses Aethers wird durch Barytwasser intensiv blau gefärbt. Das Mesorcin sublimirt in glänzenden, bei 150° C. schmelzenden Blättchen.

Buchentheerkreosot.

Syn.: *Kreosotum*, Kreosot, ächtes Kreosot.

Als Kreosot bezeichnet man ein Gemenge phenolartiger, im Buchenholztheer vorkommender, zwischen 200 und 220° C. siedender Körper, welche im Wesentlichen aus monoalkylirten zweiatomigen Phenolen bestehen.

Geschichtliches. Das Kreosot ist im Jahre 1832 von Reichenbach als ein Bestandtheil des Buchenholztheers entdeckt worden. Nachdem durch Runge (1834) die Carbolsäure im Steinkohlentheer — unächtes oder Steinkohlentheerkreosot — entdeckt worden war, wurde diese häufig für identisch mit dem Kreosot gehalten, bis Gorup-Besanez (1851), Hlasiwetz (1858) und Andere bestimmt die Verschiedenheit beider Körper nachwiesen.

Darstellung. Die Gewinnung des Kreosots aus dem Buchenholztheer gelangt in einer ähnlichen Weise zur Ausführung, wie die des Phenols aus dem Steinkohlentheer. Um aus dem rectificirten Theer das Kreosot abzuscheiden, schüttelt man ihn zunächst mit starker Natronlauge, trennt das gebildete Kreosotnatrium von den nicht gelösten Antheilen und scheidet daraus das Kreosot durch Schwefelsäure wieder aus. Nach dem Schütteln mit schwach alkalischem Wasser, welches besonders das Phenol und seine Homologen löst, wird das Kreosot rectificirt und werden dabei die zwischen 200 und 220° C. übergehenden Antheile gesondert.

Eigenschaften. Das Kreosot bildet eine farblose, stark lichtbrechende, eigenthümlich rauchartig riechende, brennend und ätzend schmeckende, neutrale Flüssigkeit. Es fängt gegen 200° C. an zu sieden; der grössere Theil davon destillirt zwischen 205 bis 210° C. über, während ein kleiner Theil erst zwischen 210 und 220° übergeht und meist auch noch ein geringer, dickflüssiger, noch höher siedender Rückstand verbleibt. Bei —25° C. bleibt es noch flüssig. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,04 und 1,08 bei 15° C. Die Löslichkeit des Kreosots in Wasser ist je nach der Herkunft desselben eine verschiedene. Meist löst es sich in 100 bis 120 Thln. Wasser von 15° C. zu einer etwas trüben Flüssigkeit — *Aqua kreosoti* —; in heissem Wasser ist es etwas

leichter löslich. Mit 120 Thln. heissen Wassers liefert es eine klare, sich beim Erkalten trübende Flüssigkeit. Mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ist es in allen Verhältnissen mischbar. Fügt man zu der frisch bereiteten wässerigen Lösung einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so tritt eine blaue Färbung ein, die jedoch rasch in Schmutziggrau übergeht. In alkoholischer Lösung ruft wenig Eisenchloridlösung eine violette, etwas mehr eine grüne Farbe hervor.

Das Kreosot löst sich in Kali- oder Natronlauge, wogegen es in Ammoniakflüssigkeit nur sehr wenig löslich ist. An der Luft färbt sich die alkalische Kreosotlösung allmälig braun und wird dickflüssig.

Als Hauptbestandtheile enthält das Buchentheerkreosot Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$ (s. S. 937), und Kreosol: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$ (s. S. 944), in wechselnden Mengenverhältnissen. Ausserdem sind darin vorhanden kleine Mengen von Methylkreosol: $C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$, von Kresolen: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, von Xylenolen: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$, und vielleicht auch von Aethylphenolen: $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\OH\end{cases}$ (Phlorolen), von denen das Ortho-Aethylphenol bei 204° C., das Meta-Aethylphenol bei 214° C. und das bei 46° C. schmelzende Para-Aethylphenol bei 215 bis 216° C. siedet, und anderen phenolartigen Körpern.

Da das Mengenverhältniss dieser Verbindungen in den Kreosoten verschiedenen Ursprungs ein verschiedenes ist, so ist auch das Verhalten derselben gegen Agentien kein vollständig übereinstimmendes.

Das Eichenholzkreosot ist dem Buchenholzkreosot ähnlich, enthält jedoch mehr einatomige Phenole als letzteres.

Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften findet das Kreosot zu arzneilichen und zu anderen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Das Kreosot bilde nach der *Pharm. germ. Ed. III* eine neutrale, farblose oder doch nur wenig gelb gefärbte Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welche sich in kaltem Wasser 1:120 noch nicht klar löst. Mit 120 Thln. heissen Wassers liefere es dagegen eine klare Lösung. Das specifische Gewicht betrage nicht weniger als 1,07 bei 15° C. Der Destillation unterworfen, fange es erst bei 200° C. an überzugehen und destillire die gesammte Menge bis auf einen sehr kleinen Rückstand zwischen 205 und 220° über. In Natronlauge (1:2,5), in Alkohol, in Aether und in Schwefelkohlenstoff sei es vollständig löslich. Die Lösung in Natronlauge zeige nur eine gelbe, dagegen keine dunkle Färbung, ebensowenig scheiden sich daraus, nach dem Verdünnen mit der 20fachen Menge Wasser, theerartige Bestandtheile aus. Die Lösung des Kreosots in Petroleumbenzin (1:2) erleide beim Schütteln mit der gleichen Menge Barytwasser keine Färbung: hochsiedende Theerbestandtheile. Die wässerige Lösung werde durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung nur sehr vorübergehend blau gefärbt: es gehe die Färbung rasch in Schmutziggrau über: grössere Mengen von Phenol —. Kleine Mengen von Steinkohlen-

kreosot: Phenol und Kresol, sind in dem Kreosot kaum nachweisbar. Etwas grössere Mengen erniedrigen den Siedepunkt, erhöhen die Löslichkeit in Wasser und verursachen mit Eisenchlorid beständigere Blaufärbung. Mit dem 10fachen Volum alkoholischer Kalilösung (1 : 5) gemischt, liefere das Kreosot allmälig eine krystallinische Masse.

Schüttelt man 1 Vol. Kreosot mit 10 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc., so werde nur eine sehr geringe Menge von dem Kreosot gelöst. Mit einem gleichen Volumen Collodium geschüttelt, bilde das Kreosot ein klares, dickflüssiges Liquidum, wogegen Phenol unter den gleichen Bedingungen Nitrocellulose als durchsichtige Gallerte abscheidet. In dem dreifachen Volumen eines Gemisches aus 3 Thln. Glycerin und 1 Thl. Wasser sei das Kreosot fast unlöslich.

Um das Kreosot in Pillen, Kapseln etc. annähernd quantitativ zu bestimmen, wäge man 50 oder 100 Stück davon ab, zerreibe dieselben und extrahire die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Masse wiederholt mit Aether. Die vereinigten Aetherauszüge sind hierauf mit wenig Natriumbicarbonat zu schütteln und, nach dem Filtriren, durch Destillation aus einem dünnwandigen, genau gewogenen, weithalsigen Kölbchen von Aether zu befreien. Der Destillationsrückstand (*R*) werde schliesslich 24 Stunden lang im Exsiccator getrocknet und hierauf gewogen.

Enthalten die Kreosotpillen Wachs, so ist der in diesem Falle mehr oder minder feste Destillationsrückstand (*R*) mit verdünnter wässeriger Natronlauge zu extrahiren, die filtrirten Auszüge sind alsdann mit Schwefelsäure anzusäuern, das Kreosot ist hierauf mit Aether auszuschütteln und sind diese Auszüge schliesslich, wie oben erörtert, zu behandeln.

Enthält der Destillationsrückstand (*R*) Fettsäuren (von zugesetzter Seife herrührend), so digerire man denselben mit $NaHCO^3$ und Wasser, und schüttele dann von Neuem mit Aether aus.

Die nach diesen Angaben erzielten Resultate fallen um etwa 5 Proc. zu niedrig aus. Das isolirte und gewogene Kreosot werde nach vorstehenden Angaben auch noch qualitativ auf seine Reinheit geprüft.

Kreosotcarbonat, Kreosotal, entgiftetes Kreosot, ist ein Gemisch der Kohlensäureäther der in dem Buchenholztheerkreosot enthaltenen Phenole, welches entsprechend dem Guajacolcarbonat (s. S. 938) aus Kreosot dargestellt wird. Gelbe, dickflüssige, geruchlose, schwach bitter schmeckende Masse, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen ist.

Kreosotoleat, Oleokreosot, besteht aus einem Gemisch der Oelsäureäther der in dem Buchenholztheerkreosot enthaltenen Phenole. Zur Darstellung desselben werden gleiche Theile Oelsäure und Kreosot mit PCl^3 auf etwa 135° C. erhitzt und das Reactionsproduct alsdann mit Wasser gewaschen. Gelbliche, in Wasser unlösliche, nicht giftige Flüssigkeit von 0,950 specif. Gewicht bei 15° C.

III. Dreiatomige Phenole.

$$C^6H^3\begin{cases}OH & \text{Pyrogallol,}\\ OH & \text{Phloroglucin,}\\ OH & \text{Oxyhydrochinon.}\end{cases}$$

a) Pyrogallol: $C^6H^3(OH)^3$ (1, 2, 3).

Moleculargewicht: 126.

(In 100 Theilen, C: 57,14; H: 4,76; O: 38,10.)

Syn.: *Pyrogallolum*, *Acidum pyrogallicum*, Pyrogallussäure.

Geschichtliches. Bereits Scheele (1785) beobachtete, dass die Gallussäure beim Erhitzen ein weisses, krystallinisches Sublimat liefert, welches jedoch lange Zeit für Gallussäure gehalten wurde, bis Gmelin und Braconnot auf die Verschiedenheit dieser beiden Körper aufmerksam machten und Pelouze die Beziehung derselben zu einander kennen lehrte.

Das Pyrogallol entsteht beim Erhitzen der Gallussäure für sich oder mit Wasser auf 200 bis 210° C. Es wird ferner gebildet beim Schmelzen von Hämatoxylin und von Chlorphenolsulfosäure mit Kalihydrat, sowie neben Gallussäure beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit Kaliumcarbonat auf 150° C.

Darstellung. Zur Darstellung des Pyrogallols unterwirft man die bei 100° C. getrocknete Gallussäure entweder direct oder in einem Kohlensäureanhydridstrome bei 200 bis 210° C. der Sublimation:

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\ CO.OH\end{cases}} = \underset{\text{Pyrogallol}}{C^6H^3(OH)^3} + CO^2.$$

Die gleiche Spaltung wird bewirkt, wenn man Gallussäure in einem Papin'schen Topfe mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser auf 200 bis 210° erhitzt.

Eigenschaften. Das Pyrogallol bildet farblose, glänzende, neutral reagirende, bitter schmeckende, giftige Nadeln oder Blättchen, die leicht in Wasser (1:1,7), weniger leicht in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich sind. Die wässerige Lösung reagirt neutral, beim Stehen an der Luft nimmt dieselbe jedoch, unter Gelb- oder Braunfärbung, saure Reaction an. Das Pyrogallol schmilzt bei 131° C. und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Auf 220 bis 250° C. erhitzt, zersetzt es sich in Wasser und eine braune, amorphe Substanz, die Melangallussäure. Bei Gegenwart von Aetzalkalien absorbirt das Pyrogallol aus der Luft rasch Sauerstoff und zersetzt sich in Kohlensäure, Essigsäure und braune Substanzen. Aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen reducirt es die Metalle, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird. Mit reinem, oxydfreiem Ferrosulfat tritt in Pyrogallollösung nur eine weisse Trübung ein, oxydhaltige Eisenvitriollösung ruft dagegen eine blauschwarze, Eisenchlorid eine rothe Färbung hervor. Das Eisenchlorid wird hierbei

zu Eisenchlorür reducirt; beseitigt man die hierbei freigemachte Salzsäure durch Calciumcarbonat oder Natriumacetat, so tritt Blaufärbung ein. Bleiacetat verursacht einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Bei Gegenwart von Salzen (Na^2SO^4, NaCl etc.) wird die Pyrogallollösung durch Jodlösung purpurroth gefärbt. Beim Zusammenreiben mit Brom wird Tribrompyrogallol: $C^6Br^3(OH)^3$, gebildet; glänzende, gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Haut und Haare werden durch Pyrogallussäurelösung braun gefärbt.

Das Pyrogallol dient in der volumetrischen Analyse zur Absorption und Bestimmung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen. Es wird ferner in der Photographie, sowie in der Cosmetik, zu letzterem Zweck meist im Verein mit ammoniakalischer Silberlösung, zum Färben der Haare verwendet.

Prüfung. Die Reinheit des Pyrogallols ergiebt sich durch die Farbe, die vollständige Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, sowie durch die Farblosigkeit und neutrale Reaction der wässerigen Lösung.

Das Pyrogallol werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Pyrogallol-Wismuth: $C^6H^3{}^{(OH)^2}_{O.BiO}$ (?), bildet ein amorphes, gelbes, nicht giftiges Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Enthält 66,8 Proc. Bi^2O^3. Zur Darstellung desselben rührt man nach Vincenzi 2 Thle. Basisch-Wismuthcarbonat und 1 Thl. Pyrogallol mit Wasser zu einem dünnen Brei an, erwärmt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat durch Kalkwasser nicht mehr violett gefärbt wird, und trocknet denselben unter 50° C.

Der Pyrogallussäure-Dimethyläther: $C^6H^3\begin{cases}(OCH^3)^2\\OH\end{cases}$, und der Methylpyrogallussäure-Dimethyläther: $C^6H^2(CH^3)\begin{cases}(OCH^3)^2\\OH\end{cases}$, finden sich in den bei 250 bis 270° C. siedenden Antheilen des Buchenholztheers. Ersterer schmilzt bei 51 bis 52° C. und siedet bei 253° C., letzterer schmilzt bei 36° C. und siedet bei 265° C. Oxydirt man ein Gemenge dieser beiden Verbindungen, so entsteht das sich in gelben, bei 200° C. unter Zersetzung schmelzenden Krystallen abscheidende Eupitton oder die Eupittonsäure: $C^{25}H^{26}O^9$,

$$2\,C^6H^3\begin{cases}(OCH^3)^2\\OH\end{cases} + C^6H^2(CH^3)\begin{cases}(OCH^3)^2\\OH\end{cases} + 3\,O = 3\,H^2O + C^{25}H^{26}O^9.$$

Die Alkalisalze der Eupittonsäure, welche sich durch eine intensiv blaue Farbe auszeichnen, finden als Pittakal zu Färbereizwecken Verwendung. Zur Darstellung des Pittakals rührt man das aus den hochsiedenden Theilen des Holztheers gewonnene Gemenge von Pyrogallussäure- und Methylpyrogallussäure-Dimethyläther mit dem fünffachen Volum 20procentiger Alkalicarbonatlösung an und kocht die Mischung unter Einblasen von Luft so lange, bis sie intensiv blau geworden ist.

Wird der Pyrogallussäure-Dimethyläther mittelst Kaliumdichromat und Essigsäure oder mittelst anderer Oxydationsmittel oxydirt, so geht er in Cörulignon oder Cedriret: $C^{16}H^{16}O^6$, über, welches stahlblaue, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche, feine Nadeln bildet. Diese Verbindung scheidet sich auch als ein violettblaues Pulver aus bei der fabrikmässigen Reinigung des rohen Holzessigs mittelst Kaliumdichromat.

Propylpyrogallussäure-Methyläther: $C^6H^2(C^3H^7)\begin{cases}(OH)^2\\ O\,.\,CH^3\end{cases}$, **Pikamar**, ist als eine farblose, ölige, bei 290° C. siedende Flüssigkeit neben **Propylpyrogallussäure-Dimethyläther:** $C^6H^2(C^3H^7)\begin{cases}OH\\ (O\,.\,CH^3)^2\end{cases}$ (Siedepunkt 283° C.), in dem Buchen- und Birkentheer enthalten.

Gallacetophenon: $CH^3—CO—C^6H^2(OH)^3$, **Alizaringelb-C.**, **Trioxyacetphenon**, ist als Ersatz des Pyrogallols arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben wird 1 Thl. Pyrogallol mit 1,5 Thln. $ZnCl^2$ und 1,5 Thln. Eisessig kurze Zeit auf 150° C. erhitzt, das Reactionsproduct alsdann mit Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Blassgelbes, krystallinisches, bei 170° C. schmelzendes Pulver, welches sich in etwa 600 Thln. kalten Wassers löst. Von heissem Wasser, Alkohol, Aether und besonders von Glycerin wird es leicht gelöst.

---

b) **Phloroglucin:** $C^6H^3(OH)^3$ (1, 3, 5), entsteht beim Schmelzen von Phloretin, Hesperidin, Quercetin, Maclurin, Morin, Catechin, Scoparin, Filicin, sowie von Kino, Catechu, Drachenblut, Gummigutti etc. mit Kalihydrat. Auch durch Schmelzen von Phenol, Resorcin, Orcin und Benzoltrisulfosäure mit Natronhydrat wird Phloroglucin gebildet. Um es aus der Kali- oder Natronschmelze zu isoliren, löst man dieselbe in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und schüttelt sie dann mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen Syrup, den man in Wasser löst und mit Bleiacetat fällt. Aus dem Filtrate erhält man nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff durch Eindampfen das Phloroglucin. Am leichtesten wird das Phloroglucin durch Schmelzen von 1 Thl. Resorcin mit 6 Thln. Aetznatron erhalten, bis die stürmische Gasentwickelung nachlässt und die Masse chocoladenbraun gefärbt erscheint.

Synthetisch wird Phloroglucin erhalten durch längeres Erhitzen von Malonsäureäther (2 Mol.) mit Natrium (1 Atom) auf 145° C. und Schmelzen des hierbei resultirenden Phloroglucintricarbonsäureäthers: $C^6(OH)^3(CO\,.\,OC^2H^5)^3$ mit Kalihydrat.

Das Phloroglucin scheidet sich aus wässeriger Lösung in farblosen, süss schmeckenden, rhombischen Krystallen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. An trockener Luft verwittern die Krystalle; bei 100° C. werden sie wasserfrei. Das Phloroglucin schmilzt wasserfrei bei 219 bis 220° C. und sublimirt ohne Zersetzung. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief violettroth; Bleiessig bewirkt eine weisse Fällung; alkalische Kupferlösung erleidet, ähnlich wie durch Traubenzucker, eine Reduction. Mit Vanillin und starker Salzsäure liefert das Phloroglucin eine intensiv rothe Färbung. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phloroglucinlösung roth gefärbt (vergl. S. 779).

Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung geht Phloroglucin in Dichloressigsäure über. In seinen meisten Reactionen verhält sich das Phloroglucin wie ein dreiatomiges Phenol, gegen Hydroxylamin zeigt es jedoch das Verhalten eines Triketons: $CH^2{<}{CO-CH^2 \atop CO-CH^2}{>}CO$. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht das Phloroglucin in **Phloroglucit:** $C^6H^9(OH)^3$, **Trioxyhexamethylen**, über; farblose, mit 2 Mol. H^2O in würfelähnlichen Rhomboëdern krystallisirende, schwach süss schmeckende Verbindung.

Filicin: $C^6H^3\begin{cases}(O\,.\,C^4H^7O)^2\\ OH\end{cases}$ (*Acidum filicicum*, **Filixsäure**), nach

Grabowski der Diisobutyryläther des Phloroglucins*), findet sich in dem Rhizom von *Aspidium filix mas* und dem daraus dargestellten ätherischen Extract. Aus letzterem scheidet es sich bei der Aufbewahrung allmälig krystallinisch ab. Zur Reindarstellung des Filicins wäscht man diesen körnigen Absatz nach dem Abtropfen mit Aether-Alkohol und krystallisirt die Masse alsdann aus siedendem Aether um.

Das Filicin bildet ein weisses, krystallinisches, bei 184,5° C. schmelzendes Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether schwer löslich ist. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Isobuttersäure gespalten. Schon beim Erhitzen des Filicins über seinen Schmelzpunkt findet Abspaltung von Isobuttersäure statt.

Ob die in dem Rhizom von *Aspidium athamanticum* vorkommende Pannasäure: $C^{11}H^{14}O^{4}$, zu der Filixsäure in Beziehung steht, ist bisher nicht bekannt. Die Pannasäure bildet dünne, glänzende, blassgelbe, bei 187 bis 192° C. schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

c) Oxyhydrochinon: $C^{6}H^{3}(OH)^{3}$ (1, 2, 4), entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natronhydrat. Farblose, bei 140,5° C. schmelzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Eisenchlorid ruft eine bräunlichgrüne, durch wenig Sodalösung blau werdende Färbung hervor.

IV. Vier- und mehratomige Phenole.

Tetraoxybenzol: $C^{6}H^{2}(OH)^{4}$, entsteht durch Reduction von Dioxychinon: $C^{6}H^{2}O^{2}(OH)^{2}$, welches bei der Oxydation des Diamidoresorcins: $C^{6}H^{2}(NH^{2})^{2}(OH)^{2}$, in alkalischer Lösung gebildet wird. Silberglänzende, bei 215 bis 220° C. schmelzende Blättchen. Siehe auch Apiol und Iridin.

Hexaoxybenzol: $C^{6}(OH)^{6}$, resultirt als Kaliumsalz: $C^{6}(OK)^{6}$, Kohlenoxydkalium, beim Leiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die frische Masse wird das Hexaoxybenzol in grauweissen, sich an der Luft rothviolett färbenden Nadeln erhalten. Durch concentrirte Salpetersäure wird es in Trichinoyl: $C^{6}O^{6} + 8H^{2}O$, verwandelt: weisses, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver —. Durch Kochen mit Wasser geht das Trichinoyl unter CO^{2}-Entwickelung in Krokonsäure: $C^{5}H^{2}O^{5} + 3H^{2}O$, über, deren Kaliumsalz: $C^{5}K^{2}O^{5} + 3H^{2}O$, beim Verdunsten der wässerigen Lösung des Kohlenoxydkaliums in gelben Nadeln entsteht. Durch Reduction mit $SnCl^{2}$ und HCl geht das Trichinoyl in Hexaoxybenzol über.

k) Aromatische Alkohole.

Die aromatischen Alkohole sind isomer mit den Phenolen. Sie unterscheiden sich von letzteren durch die Stellung der Hydroxylgruppe. Während in den

---

*) Nach G. Daccomo ist das Filicin der Isobuttersäureäther des Oxynaphtochinons: $C^{14}H^{16}O^{5}$ (?). Durch Oxydation mit Salpetersäure wird Phtalsäure, durch Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung Monobromfilicin: $C^{14}H^{15}BrO^{5}$ (Schmelzpunkt 122° C.), durch Phenylhydrazin in ätherischer Lösung ein Phenylhydrazid gebildet (Daccamo).

Nach H. Schiff ist das Filicin als Isobutyrylphloroglucin-Allylketon:

$$C^{6}H^{2}\begin{cases}(OH)^{2}\\ O.C^{4}H^{7}O\\ CO-C^{3}H^{5}\end{cases}$$ anzusehen.

Phenolen das Hydroxyl sich unmittelbar am Benzolkern befindet, ist es bei den aromatischen Alkoholen in einer der Fettkörperclasse angehörenden Seitenkette eingetreten, z. B.:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases} \qquad C^6H^5.CH^2.OH$$

Toluphenol (Kresol) — Benzylalkohol.

Die aromatischen Alkohole zeigen in ihren Bildungsweisen und in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den Alkoholen der Fettreihe.

Die primären, die Gruppe $CH^2.OH$ enthaltenden (s. S. 169) einatomigen aromatischen Alkohole entstehen aus den Chlorverbindungen der betreffenden Radicale durch Ueberführung in Essigsäureäther und Zerlegung der letzteren durch Kalihydrat (vergl. S. 173). So liefert z. B.:

$C^6H^5.CH^2Cl$	$C^6H^5.CH^2.O.C^2H^3O$	$C^6H^5.CH^2.OH$
Benzylchlorid	Essigsäure-Benzyläther	Benzylalkohol.

Sie werden ferner gebildet durch Reduction der entsprechenden Aldehyde mittelst nascirenden Wasserstoffs oder durch Erhitzen derselben mit alkoholischer Kalilauge, z. B.:

$$2C^6H^5.COH + KOH = C^6H^5.CH^2.OH + C^6H^5.CO.OK$$

Benzaldehyd — Benzylalkohol — Benzoës. Kalium.

Bei der Oxydation liefern die einatomigen primären aromatischen Alkohole ebenso, wie die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe (s. S. 169), zunächst einen Aldehyd und weiter eine einbasische Säure von je gleichem Kohlenstoffgehalt, z. B. liefert:

$C^6H^5.CH^2.OH$	$C^6H^5.COH$	$C^6H^5.CO.OH$
Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoësäure.

Concentrirte Schwefelsäure führt die primären aromatischen Alkohole nicht in Aetherschwefelsäuren, sondern in harzartige Kohlenwasserstoffe über: Unterschied von den Alkoholen der Fettkörperclasse.

Die secundären, die Gruppe $CH.OH$ enthaltenden (siehe S. 170) einatomigen aromatischen Alkohole entstehen durch Reduction der entsprechenden Ketone, z. B.:

$C^6H^5.CO.C^6H^5$	$C^6H^5.CH.OH.C^6H^5$
Benzophenon	Benzhydrol.

Bei der Oxydation werden sie in Ketone zurückverwandelt.

Benzylalkohol: $C^6H^5.CH^2.OH$, findet sich als Benzoësäure- und Zimmtsäureäther in dem Storax, dem Peru- und dem Tolubalsam. Das Kirschlorbeeröl scheint kleine Mengen von freiem Benzylalkohol zu enthalten; im Peru- und Tolubalsam ist nach neueren Untersuchungen kein freier Benzylalkohol vorhanden. Künstlich wird er aus Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$, oder aus Benzaldehyd, wie oben erörtert, erhalten. Auch durch Kochen von Benzylchlorid mit 10procentiger Pottaschelösung wird Benzylalkohol gewonnen. Er bildet eine farblose, schwach riechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,051 bei 14° C., die bei 205° C. siedet.

Phenyläthylalkohol: $C^6H^5.CH^2.CH^2.OH$ (α-Tolylalkohol), durch Reduction des α-Tolylaldehyds: $C^6H^5.CH^2.COH$, entstehend, siedet bei 212° C. Isomer damit sind die Ortho- (Schmelzp. 34° C.), Meta- (Siedep. 215° C.) und Para-Tolylalkohole (Schmelzp. 59° C.): $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2.OH\end{cases}$, welche aus den entsprechenden Chloriden oder Aldehyden, wie oben erörtert, gebildet werden.

Phenylpropylalkohol: $C^6H^5.C^3H^6.OH$, findet sich als Zimmtsäureäther im Storax und in der Sumatrabenzoë. Er wird gebildet durch Behandlung von Zimmtalkohol mit Natriumamalgam. Es siedet bei 235° C.

Cuminalkohol: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH^2.OH\end{cases}$ (Paraisopropylbenzylalkohol), entsteht aus Cuminaldehyd bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Er siedet bei 242° C.

Sycocerylalkohol: $C^{18}H^{30}O$, findet sich als Essigsäureäther in dem Harze von *Ficus rubiginosa*. Er bildet feine, bei 90° schmelzende Nadeln.

Ilicylalkohol: $C^{25}H^{44}O$, ist als zusammengesetzter Aether in der Rinde von *Ilex aquifolium* enthalten. Perlmutterglänzende, bei 175° C. schmelzende Krystalle. Nach Schneegans und Bronnert enthält die Ilexrinde nur das bei 182 bis 183° C. schmelzende, stark glänzende Ilicen $C^{35}H^{60}$.

Alkoholphenole.

Die Alkoholphenole stehen in der Mitte zwischen den Phenolen und den aromatischen Alkoholen, indem sie Hydroxyl sowohl am Benzolkern, als auch in der Seitenkette enthalten. In Folge dessen tragen sie zugleich den Charakter der Phenole (s. S. 907) und der Alkohole (s. S. 952).

Saligenin: $C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OH\end{cases}$ (1, 2) (Ortho-Oxybenzylalkohol), bildet sich aus dem Salicin (s. dort) beim Behandeln desselben mit Emulsin oder Speichel, bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Salicylsäurealdehyd, sowie durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol in alkalischer Lösung. Es bildet glänzende, bei 82° C. schmelzende, bei 100° sublimirende Tafeln, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau. Bei der Oxydation geht es in Salicylaldehyd und Salicylsäure über.

Der mit dem Saligenin isomere Para-Oxybenzylalkohol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OH\end{cases}$ (1, 4), welcher durch Reduction von Paraoxybenzaldehyd entsteht, bildet farblose, bei 110° C. schmelzende Krystalle. Eisenchlorid färbt die Lösung desselben nur vorübergehend blau. Meta-Oxybenzylalkohol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OH\end{cases}$ (1, 3), wird durch Reduction von Metaoxybenzoësäure mit Natriumamalgam erhalten. Krystallinische, bei 67° C. schmelzende Masse.

Anisalkohol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OCH^3\end{cases}$ (Methyl-Paraoxybenzylalkohol), wird aus Anisaldehyd durch alkoholische Kalilösung gebildet. Er krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 25° C. schmelzen und bei 258° C. sieden.

l) Aldehyde.

Die aromatischen Aldehyde reihen sich nach ihren Bildungsweisen und nach ihren Eigenschaften eng den Aldehyden der Fettreihe (siehe S. 281 u. f.) an. Letzteres ist namentlich in dem Verhalten gegen Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Körper, gegen nascirenden Wasserstoff, gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Cyanwasserstoff und gegen saure schwefligsaure Alkalien der Fall. Werden die aromatischen Aldehyde

der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung ausgesetzt, so gehen sie mit Leichtigkeit in die entsprechenden aromatischen Alkohole und in die zugehörigen aromatischen Säuren über. Es findet hierbei somit gleichzeitig eine Reduction und eine Oxydation statt, z. B.:

$$2C^6H^5.COH + KOH = C^6H^5—CH^2.OH + C^6H^5—CO.OK$$

Benzaldehyd — Benzylalkohol — Benzoës. Kalium.

Die Aldehyde der Fettkörperclasse werden unter diesen Bedingungen meist in Aldehydharze verwandelt.

Auch gegen Ammoniak zeigen die aromatischen Aldehyde ein von den Aldehyden aus der Classe der Fettkörper abweichendes Verhalten. Während letztere sich meist direct, ohne Austritt von Wasser, mit einem Molecül Ammoniak zu Aldehydammoniaken (s. S. 283) vereinigen, findet bei den aromatischen Aldehyden unter den gleichen Bedingungen ein Austritt von Wasser statt, z. B.:

$$3C^6H^5.COH + 2NH^3 = 3H^2O + (C^6H^5.CH)^3N^2$$

Benzaldehyd — Hydrobenzamid.

Die einfachen aromatischen Aldehyde werden gebildet durch Oxydation der entsprechenden primären einatomigen Alkohole; durch Destillation der Calciumsalze einbasischer aromatischer Säuren mit ameisensaurem Calcium; aus Benzylchlorid: $C^6H^5—CH^2Cl$, und analogen Körpern durch Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat; aus Benzalchlorid: $C^6H^5.CHCl^2$, und verwandten Körpern durch Erhitzen mit Wasser (vergl. Benzaldehyd).

Auch durch Einwirkung von Chromoxychlorid: CrO^2Cl^2, auf Alkylbenzole, bei Gegenwart von Wasser, werden aromatische Aldehyde gebildet.

I. Einfache Aldehyde*).

$C^6H^5.COH$	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\COH\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\COH\end{cases}$
Benzaldehyd	Tolylaldehyde	Cuminaldehyde.

Benzaldehyd: C^7H^6O oder $C^6H^5.COH$.

Moleculargewicht: 106.

(In 100 Theilen, C: 79,24; H: 5,67; O: 15,09.)

Syn.: Benzoylwasserstoff, Benzoylhydrür, blausäurefreies ätherisches Bittermandelöl.

Geschichtliches. Das Benzaldehyd ist im reinen Zustand zuerst von Liebig und Wöhler im Jahre 1837 dargestellt und bezüglich seiner Zusammensetzung und seiner Beziehungen zur Benzoësäure näher studirt worden.

Der Benzaldehyd ist bisher fertig gebildet nur in der Sumatrabenzoë, und zwar nur in sehr kleiner Menge, vorgefunden worden. Er bildet den Hauptbestandtheil des aus den bitteren Mandeln, den Pfirsich-,

*) Aromatische Doppelaldehyde (vergl. S. 305) sind ausser dem Ortho-, Meta- und Paraphtalsäurealdehyd: $C^6H^4\begin{cases}COH\\COH\end{cases}$, nur wenige bekannt.

Aprikosen-, Kirsch- und Pflaumenkernen, der Rinde und der Blüthe von *Prunus Padus*, den Blättern von *Prunus laurocerasus* und aus vielen anderen, amygdalinhaltigen, der Familie der Amygdaleen und Pomaceen angehörenden Pflanzen dargestellten ätherischen Oels.

Künstlich kann der Benzaldehyd in kleiner oder grösserer Menge auf sehr verschiedene Weise erzeugt werden, z. B. durch Oxydation von Toluol, Xylol, Cumol, Benzylalkohol, Zimmtalkohol, Zimmtaldehyd, Zimmtsäure, Benzoëharz, pflanzlichen und thierischen Eiweisskörpern; durch Erhitzen eines Gemenges von benzoësaurem und ameisensaurem Calcium; durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoësäure und auf Hippursäure; durch Erhitzen von Benzylchlorid mit wässeriger Bleinitratlösung oder von Benzalchlorid unter Druck mit Wasser oder Natronhydrat, etc.

Darstellung. a) Aus Bittermandelöl. Um aus dem Blausäure enthaltenden ätherischen Bittermandelöl (s. dort) reinen Benzaldehyd zu gewinnen, schüttele man dasselbe mit Kalkmilch und etwas Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung, und unterwerfe alsdann die Masse nach zwei- bis dreitägigem Stehen der Destillation mit Wasserdämpfen. Die Blausäure wird hierbei in Berlinerblau verwandelt. Vollkommen rein resultirt der Benzaldehyd auch, wenn man das ätherische Bittermandelöl mit dem zwei- bis dreifachen Volum einer concentrirten, frisch bereiteten Lösung von saurem Natriumsulfit schüttelt, die entstehende Krystallmasse auspresst, sie wiederholt mit kaltem Alkohol wäscht und dann durch eine concentrirte Sodalösung den Benzaldehyd daraus abscheidet. Letzterer ist schliesslich durch directe Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen.

b) Aus Toluol. Zur Darstellung des künstlichen Benzaldehyds dient ausschliesslich das Toluol als Ausgangsmaterial. Letzteres wird zu diesem Zweck zunächst durch Einwirkung von Chlor in Benzylchlorid: $C^6H^5 . CH^2Cl$, bezüglich in Benzalchlorid: $C^6H^5 . CHCl^2$ (siehe S. 887), übergeführt und diese werden dann in Benzaldehyd verwandelt.

Um Benzylchlorid in Benzaldehyd zu verwandeln, kocht man in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefässe während 3 bis 4 Stunden ein Gemisch von 1 Thl. Benzylchlorid, 10 Thln. Wasser und 1,4 Thln. Bleinitrat. Während des Kochens lässt man durch den Apparat einen langsamen Strom von Kohlensäureanhydrid streichen. Nach beendigter Einwirkung unterwirft man die Masse direct der Destillation und sammelt den mit den Wasserdämpfen übergegangenen Benzaldehyd.

Die Ueberführung von Benzalchlorid in Benzaldehyd, durch welche die Hauptmengen des technischen Benzaldehyds gewonnen werden, geschieht entweder durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 130 bis 140° C., oder besser durch Erhitzen mit Natronlauge oder Kalkmilch, unter Anwendung von Druck:

$$C^6H^5 . CHCl^2 + 2NaOH = 2NaCl + H^2O + C^6H^5 . COH.$$

Auch durch Kochen eines Gemisches aus Benzylchlorid und Benzalchlorid mit Wasser und Braunstein am Rückflusskühler wird Benzaldehyd gebildet:

$$2C^6H^5{-}CH^2Cl + C^6H^5{-}CHCl^2 + 2MnO^2 = 3C^6H^5{-}COH + 2MnCl^2 + H^2O;$$

ebenso beim Erhitzen von 37 Thln. Benzalchlorid mit 22 Thln. entwässerter Oxalsäure auf 130° C. bis zum Aufhören der Gasentwickelung:

$$C^6H^5{-}CHCl^2 + C^2H^2O^4 = C^6H^5{-}COH + 2HCl + CO^2 + CO.$$

Der auf die eine oder die andere Weise künstlich erzeugte Benzaldehyd ist nöthigenfalls noch mittelst sauren Natriumsulfits (s. oben) zu reinigen.

Eigenschaften. Der Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm-eigenartig (Bittermandelölgeruch) riechende, brennend-aromatisch schmeckende, in blausäurefreiem Zustand nicht giftige Flüssigkeit, welche bei 179 bis 180° C. siedet. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,05. Er brennt mit stark russender Flamme. In Wasser löst er sich nur wenig (etwa 1 : 300), dagegen in allen Mengenverhältnissen in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Durch Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Körper geht er leicht in Benzoësäure: $C^6H^5—CO.OH$, durch nascirenden Wasserstoff in Benzylalkohol: $C^6H^5—CH^2.OH$, über. Diese beiden Verbindungen entstehen auch gleichzeitig, wenn Benzaldehyd mit alkoholischer Kalilösung gekocht wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Benzaldehyd mit rother Farbe; beim Erwärmen damit tritt Schwärzung ein. Durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure oder in ein kaltes Gemisch aus 1 Vol. concentrirter Salpetersäure und 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure wird Benzaldehyd im Wesentlichen in Meta-Nitrobenzaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}COH\\NO^2\end{cases}$ (1, 3), verwandelt. Letzterer bildet farblose, glänzende, bei 58° C. schmelzende Nadeln. Die entsprechenden Ortho- und Para-Nitrobenzaldehyde entstehen durch Oxydation von Ortho- und Paranitrozimmtsäure mit $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung (Schmelzp. 46°, bezüglich 107° C.). Chlor führt siedenden Benzaldehyd in Benzoylchlorid: $C^6H^5.COCl$, Phosphorpentachlorid in Benzalchlorid: $C^6H^5.CHCl^2$ (Benzylenchlorid, Chlorobenzol, s. S. 887), über.

Saure schwefligsaure Alkalien verbinden sich direct mit Benzaldehyd zu krystallisirbaren Verbindungen, z. B.: $C^6H^5.COH + KHSO^3$, $C^6H^5.COH + NaHSO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$, etc. Schwefelwasserstoff erzeugt in alkoholischer Lösung amorphen Thiobenzaldehyd: $C^6H^5.CSH$. Concentrirtes wässeriges Ammoniak wandelt den Benzaldehyd bei längerer Einwirkung in Hydrobenzamid: $(C^6H^5.CH)^3N^2$, um, welches in farblosen, bei 110° C. schmelzenden, in Wasser unlöslichen Octaëdern krystallisirt. Das Hydrobenzamid zeigt keine basischen Eigenschaften. Beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren zerfällt es wieder in Benzaldehyd und Ammoniak. Durch Erhitzen auf 120 bis 130° C. geht es in das isomere, stark basische, giftige Amarin über, welches aus Alkohol in farblosen, bei 113° C. schmelzenden Prismen krystallisirt. Letztere Verbindung entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak in alkoholische Benzaldehydlösung. Wird Amarin oder Hydrobenzamid destillirt, so entsteht das um 2 Atome Wasserstoff ärmere, einsäurige Lophin: $C^{21}H^{16}N^2$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 275° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Lophin zeigt die Eigenthümlichkeit, beim Schütteln mit alkoholischer Kalilösung im Dunkeln zu leuchten. Die Constitution dieser Verbindungen entspricht wahrscheinlich folgenden Formeln:

Hydrobenzamid	Amarin	Lophin
$\left.\begin{matrix}C^6H^5.CH:N\\C^6H^5.CH:N\end{matrix}\right\rangle CH.C^6H^5$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5.C.NH\\ \Vert \\C^6H^5.C.NH\end{matrix}\right\rangle CH.C^6H^5$	$\left.\begin{matrix}C^6H^5.C.NH\\ \Vert \\C^6H^5.C.N=\end{matrix}\right\rangle C.C^6H^5.$

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzaldehyd oder von Natriumamalgam auf dessen alkoholische Lösung entstehen neben Benzylalkohol

zwei isomere Körper, das Hydrobenzoïn und das Isohydrobenzoïn: $C^{14}H^{14}O^{2}$. Das Hydrobenzoïn (Toluylenglycol) bildet glänzende, sublimirbare, bei 134° C. schmelzende Tafeln, das Isohydrobenzoïn glänzende, bei 119,5° C. schmelzende Prismen. Durch verdünnte Salpetersäure werden beide Verbindungen zu Benzoïn: $C^{14}H^{12}O^{2}$, und Benzil: $C^{14}H^{10}O^{2}$, oxydirt. Das Benzoïn: $C^{14}H^{12}O^{2}$, entsteht direct aus Benzaldehyd, beim Vermischen desselben mit alkoholischer Cyankaliumlösung; es scheidet sich ferner ab bei der Aufbewahrung des Bittermandelwassers (s. S. 683). Es bildet glänzende, bei 133 bis 134° C. schmelzende, in Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer lösliche Prismen. Durch Reduction geht es in Hydrobenzoïn: $C^{14}H^{14}O^{2}$, und Desoxybenzoïn: $C^{14}H^{12}O$, durch Oxydation in Benzil: $C^{14}H^{10}O^{2}$, über. Das Desoxybenzoïn bildet farblose, bei 55° C. schmelzende, in Wasser wenig lösliche Tafeln; das Benzil sechsseitige, bei 90° C. schmelzende, in Wasser unlösliche Prismen. Die Beziehungen zwischen Benzaldehyd, Hydrobenzoïn, Benzoïn, Desoxybenzoïn und Benzil lassen sich vielleicht durch nachstehende Formeln ausdrücken:

$C^6H^5.COH$	$C^6H^5.CH.OH$	$C^6H^5.CH.OH$	$C^6H^5.CH^2$	$C^6H^5.CO$
	|	|	|	|
$C^6H^5.COH$	$C^6H^5.CH.OH$	$C^6H^5.CO$	$C^6H^5.CO$	$C^6H^5.CO$
Benzaldehyd	Hydrobenzoïn	Benzoïn	Desoxybenzoïn	Benzil.

Hydroxylamin führt den Benzaldehyd in verdünnt alkoholischer Lösung in das ölige, nicht destillirbare α-Benzaldoxim: $C^6H^5-CH=N.OH$, über. Letzteres geht durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in krystallinisches β-Benzaldoxim über. Anilin liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd Benzyliden-Anilin: $C^6H^5-CH=N-C^6H^5$, welches in gelben, bei 42° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Anwendung. Der künstlich dargestellte Benzaldehyd, welcher gewöhnlich chlorhaltig ist, dient zur Herstellung von Bittermandelöl- oder Malachitgrün. Beträchtliche Mengen finden auch in der Liqueurfabrikation und namentlich zu Parfümeriezwecken Verwendung. Ueber die Prüfung desselben siehe Bittermandelöl.

Benzyliden-Phenylhydrazin: $C^6H^5-CH:N-NH.C^6H^5$. Benzaldehyd und Phenylhydrazin verbinden sich direct unter lebhafter Wärmeentwickelung. Unter Abspaltung von Wasser bildet sich öliges, in der Kälte erstarrendes Benzyliden-Phenylhydrazin. Ein Zusatz von 2 bis 3 Volum Alkohol mässigt die Reaction (s. auch S. 686). Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, resultirt es in glänzenden, bei 152,5° schmelzenden, unzersetzt destillirbaren Blättchen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Aether.

Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: $C^6H^5-CH<^{OH}_{CN}$, Mandelsäurenitril, Benzylidencyanhydrin, entsteht durch Digestion von Benzaldehyd mit 20procentiger Blausäure oder durch Uebergiessen von fein gepulvertem, mit Wasser durchfeuchtetem Cyankalium mit Benzaldehyd (je 1 Mol.) und allmäliges Zusetzen der zur Zersetzung des Cyankaliums erforderlichen Menge starker Salzsäure. Das gebildete Benzylidencyanhydrin ist schliesslich mit Aether auszuschütteln und die Lösung bei mässiger Wärme von Aether zu befreien. Gelbe, in Wasser schwer lösliche, in Aether und Alkohol lösliche, bei —10° C. erstarrende, nicht destillirbare Flüssigkeit von 1,124 specif. Gewicht. Bei 170° C. zerfällt das Benzylidencyanhydrin in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff.

Durch Zink und Salzsäure wird es zu Phenyläthylamin: $C^6H^5.C^2H^4.NH^2$ (s. Amygdalin), reducirt. Rauchende Salzsäure führt es bei gewöhnlicher Temperatur in Mandelsäureamid: $C^6H^5—CH(OH)—CO.NH^2$, über; farblose, bei 190° C. schmelzende Nadeln. Durch Kochen oder Eindampfen mit Salzsäure resultirt Mandelsäure (s. dort), durch Einwirkung von Ammoniak öliges, leicht zersetzbares Phenylamidoessigsäurenitril: $C^6H^5—CH(NH^2).CN$.

Bittermandelöl.

Oleum amygdalarum amararum aethereum.

Geschichtliches. Martrès beobachtete im Jahre 1803, dass in den bitteren Mandeln ausser Blausäure und einem fetten Oel noch ein ätherisches Oel vorhanden ist. Die aus diesem ätherischen Oel entstehende Säure erkannte später Stange als Benzoësäure (vergl. Benzaldehyd).

Darstellung. Das Bittermandelöl wird aus den vom fetten Oel befreiten bitteren Mandeln oder Pfirsichkernen ebenso dargestellt wie das Bittermandelwasser (s. S. 681), nur fällt der Zusatz von Alkohol zu der zu destillirenden Masse weg und ist gewöhnlich die anzuwendende Wassermenge eine etwas geringere als zu jenem Zwecke. Das mit dem Wasser übergehende, sich allmälig zu Boden senkende Oel wird von dem Wasser mechanisch getrennt und letzteres alsdann, meist nach Zusatz von etwas Chlornatrium, einer nochmaligen Destillation unterworfen, bei der jedoch nur die ersten Antheile aufgefangen werden.

Die Ausbeute an Bittermandelöl ist nur eine sehr geringe, sie beträgt aus 1000 Thln. bitteren Mandeln 4 bis 7 Thle.

Eigenschaften. Das Bittermandelöl bildet frisch bereitet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche gleichzeitig den starken Geruch nach Benzaldehyd und nach Cyanwasserstoff besitzt. Bei der Aufbewahrung nimmt es allmälig eine gelbe bis gelbbraune Färbung und in Folge einer Bildung von Benzoësäure stark saure Reaction an. Im Wesentlichen besteht es aus Benzaldehyd und Cyanwasserstoff, welche grösstentheils chemisch zu Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: $C^6H^5.COH + HCN$ oder $C^6H^5.CH<^{OH}_{CN}$, verbunden sind (s. S. 957). In Folge seines Gehalts an Cyanwasserstoff wirkt das Bittermandelöl stark giftig. Es ist optisch inactiv. Sein specifisches Gewicht schwankt, je nach dem Gehalt an HCN; Oel mit 10 Proc. HCN hat ein specif. Gewicht von 1,093, mit 1,6 Proc. HCN von 1,053. Der Destillation unterworfen, geht es gegen 180° C. über, die ersten Antheile des Destillats sind am blausäurereichsten, die zuletzt übergehenden dagegen fast blausäurefrei. Als Rückstand verbleiben, namentlich bei längere Zeit aufbewahrtem Oel, Benzoësäure, Benzoïn und harzartige Substanzen. Im Wasser löst es sich im Verhältniss von 1 : 300; in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen in jeder Menge. Gegen Agentien verhält sich das Bittermandelöl im Allgemeinen wie der reine Benzaldehyd, jedoch werden die Reactionen bisweilen durch die Anwesenheit des Cyanwasserstoffs beeinflusst.

Das Bittermandelöl findet zu arzneilichen Zwecken, in der Liqueurfabrikation und in der Parfümerie Verwendung.

Prüfung. Das ätherische Bittermandelöl bilde eine farblose oder doch nur schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, eigenartigem Geruch. Letzterer tritt besonders hervor, wenn man einen Tropfen des Oels mit Zucker verreibt oder einen Tropfen in Wasser (1 : 300) löst. Sein

specifisches Gewicht schwanke zwischen 1,052 und 1,058. In Wasser getropft, sinke es unter, ohne sich zu trüben, dagegen schwimme es auf einer Kochsalzlösung von 9 bis 10 Proc. Mit Alkohol, Aether und fettem Mandelöl mische es sich klar in jedem Mengenverhältniss. Die alkoholische Lösung besitze neutrale oder doch nur schwach saure Reaction: Benzoësäure —. Bei der Destillation im Wasserbad verflüchtige sich nichts von dem zu prüfenden Bittermandelöl: Alkohol, Chloroform —. Letztere Beimengungen würden auch das specifische Gewicht, sowie auch die Löslichkeit in fettem Mandelöl (Alkohol) beeinträchtigen.

Beim Vermischen mit dem zwei- bis dreifachen Volum Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht löse sich das Bittermandelöl in der Kälte klar und ohne Gasentwickelung auf. Ein alkoholhaltiges Präparat würde sich hierbei durch eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe, fremde Oele durch Abscheidung öliger Tropfen oder harzartiger Massen zu erkennen geben. Mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,5 oder mit rauchender Salpetersäure lässt sich auf diese Weise noch eine Beimengung von 2 bis 3 Proc. Alkohol nachweisen.

Mit dem zwei- bis dreifachen Volum einer concentrirten, frisch bereiteten Lösung von saurem Natriumsulfit geschüttelt, verwandle sich das Bittermandelöl alsbald in eine feste, krystallinische, durchaus nicht schmierige Masse von Benzaldehyd-Natriumbisulfit: $C^6H^5-CH<^{OH}_{SO^3Na} + 1\frac{1}{2}H^2O$.

K ü n s t l i c h e r B e n z a l d e h y d. Der Nachweis hiervon gründet sich darauf, dass der technisch dargestellte Benzaldehyd gewöhnlich c h l o r h a l t i g ist. a) Man imprägnire einen Streifen Fliesspapier mit dem zu prüfenden Bittermandelöl, zünde denselben an und halte ihn alsdann derartig unter ein grosses Becherglas, dessen Wandungen mit Wasser befeuchtet sind, dass sich der gebildete Russ darauf niederschlägt. Bei ä c h t e m Bittermandelöl zeigt der filtrirte wässerige Auszug dieses Russbeschlages, auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Silbernitratlösung, keine oder doch nur eine s e h r g e r i n g e Trübung, wogegen k ü n s t l i c h e s (chlorhaltiger Benzaldehyd) eine mehr oder minder starke Ausscheidung von Chlorsilber verursacht. b) 0,5 bis 1 g Bittermandelöl werde in etwa 10 ccm Wasser suspendirt, die Mischung mit 2 bis 3 g c h l o r f r e i e n Natriumcarbonats und hierauf, unter gelindem Erwärmen, mit soviel c h l o r f r e i e r Kaliumpermanganatlösung von etwa 5 Proc. versetzt, bis der Bittermandelgeruch nahezu verschwunden ist. Nach dem Verschwinden der Permanganatfärbung werde filtrirt, das farblose, alkalisch reagirende Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand s c h w a c h geglüht und der wässerige Auszug desselben, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, schliesslich mit Silbernitrat geprüft (vergl. a).

N i t r o b e n z o l. Um das ätherische Bittermandelöl auf Nitrobenzol zu prüfen, löse man 0,5 bis 1 g in der 20fachen Menge Alkohol, verdünne die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, füge alsdann etwas Zinkfeile, sowie eine zur Wasserstoffentwickelung erforderliche Menge Schwefelsäure zu und überlasse die Masse einige Stunden sich selbst. Nach beendeter Reduction befreie man die filtrirte Flüssigkeit durch Eindampfen von Alkohol, theile sie dann in 3 Thle. und führe die beiden auf S. 684 angegebenen Reactionen aus. Den dritten Theil neutralisire man mit Natronhydrat und versetze ihn alsdann mit einer Lösung von Natriumhypochlorit. Die Anwesenheit des durch Reduction aus dem Nitrobenzol gebildeten Anilins wird sich in letzterem Falle durch eine violette Färbung bemerkbar machen.

Zum q u a l i t a t i v e n N a c h w e i s e d e s C y a n w a s s e r s t o f f s im Bittermandelöl schüttele man 5 bis 10 Tropfen davon mit der zehnfachen Menge

verdünnter Kalilauge, füge etwas Eisenvitriollösung zu, erwärme das Gemisch und setze alsdann etwas Eisenchloridlösung und schliesslich Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zu. Bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff wird alsdann eine Blaufärbung oder ein blauer Niederschlag von gebildetem Berlinerblau eintreten (vergl. S. 678).

Soll der Gehalt an Cyanwasserstoff im ätherischen Bittermandelöl quantitativ bestimmt werden, so wäge man sich 0,5 bis 1 g genau davon ab, löse es in der 20- bis 30fachen Menge Alkohol, verdünne diese Lösung mit Wasser, füge der noch vollständig klaren Mischung einige Tropfen Kalilauge zu (bis zur deutlich alkalischen Reaction) und titrire mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, bis sich in der Flüssigkeit eine bleibende, schwach weissliche Trübung, die auch auf Zusatz von etwas Alkohol nicht wieder verschwindet, bemerkbar macht. Jedes Cubikcentimeter der hierzu verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,0054 g HCN (vergl. S. 685).

Aldehyde: C^8H^8O. Aldehyde der Formel C^8H^8O sind theoretisch vier möglich: Ortho-, Meta-, Para-Tolylaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\COH\end{cases}$ (1, 2), (1, 3), (1, 4), und Phenylacetaldehyd: $C^6H^5-CH^2.COH$ (α-Tolylaldehyd). Die Tolylaldehyde werden aus den drei isomeren Xylylchloriden: $C^6H^4\begin{cases}CH^2Cl\\CH^3\end{cases}$, durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat (vergl. S. 955); der Phenylacetaldehyd durch Destillation eines Gemisches von phenylessigsaurem und ameisensaurem Calcium gewonnen. Diese Aldehyde bilden farblose, dem Benzaldehyd ähnliche Flüssigkeiten, welche bei 200, 199, 204, bezüglich 206° C. sieden.

Cuminaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\COH\end{cases}$ (1; 4) (Cuminol, Para-Isopropylbenzaldehyd), findet sich neben Cymol im römischen Kümmelöl, dem Oel von *Cuminum cyminum*, sowie auch im flüchtigen Oel der Samen des Wasserschierlings, *Cicuta virosa*. Um ihn aus diesen Oelen abzuscheiden, schüttelt man dieselben mit einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit, presst die sich ausscheidenden Krystalle der Doppelverbindung ab und destillirt sie mit Sodalösung. Der Cuminaldehyd ist ein farbloses, aromatisch riechendes, bei 235° C. siedendes Oel. Durch schwache Oxydationsmittel, wie atmosphärischen Sauerstoff, verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, wird er in Cuminsäure: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CO.OH\end{cases}$, durch Chromsäure dagegen in Terephtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$, verwandelt. Alkoholische Kalilösung führt ihn in Cuminalkohol (s. S. 953) und in Cuminsäure über.

II. Oxyaldehyde.

$C^6H^4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$	$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\COH\end{cases}$
Oxybenzaldehyde	Dioxybenzaldehyde.

Die Aldehyde der aromatischen Oxysäuren — Oxyaldehyde — enthalten gleichzeitig die Aldehydgruppe: COH, und eine oder mehrere Hydroxylgruppen: OH. Da die Hydroxylgruppen sich im Verein mit der Aldehydgruppe direct am Benzolkern befinden, so zeigen die Oxyaldehyde gleichzeitig den Charakter der Aldehyde und den der Phenole

(vergl. S. 953 u. 907). Gegen oxydirend wirkende Agentien zeigen die Oxyaldehyde eine grössere Beständigkeit als die Aldehyde selbst.

Die Oxyaldehyde werden künstlich dargestellt durch Einwirkung von Chloroform und concentrirter Kali- oder Natronlauge auf Phenole, z. B.:

$$\underset{\text{Phenol}}{C^6H^5.OH} + CHCl^3 + 4KOH = \underset{\text{Kaliumoxybenzaldehyd}}{C^6H^4\begin{cases}OK\\COH\end{cases}} + 3KCl + 3H^2O.$$

Aus den zunächst gebildeten Alkaliverbindungen können die Aldehyde leicht durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether abgeschieden werden.

Ortho-Oxybenzaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ (1, 2).

Syn.: *Acidum salicylosum*, Salicylsäurealdehyd, Salicylaldehyd, salicylige Säure.

Der Salicylaldehyd findet sich in den Blüthen, den Blättern und dem Wurzelstock von *Spiraea ulmaria* und von anderen krautartigen Spiräaarten. Er kommt ferner vor in der Wurzel und dem Stengel von *Crepis foetida*, in dem Kraut von *Monotropa hypopitys*, in den frischen Stengeln von *Paeonia officinalis*, sowie in den auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela populi*. Er wird gebildet bei der Oxydation von Saligenin (s. S. 953), Populin und Salicin, sowie neben Para-Oxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol (s. oben).

Um Salicylaldehyd darzustellen, unterwirft man ein Gemisch aus 3 Thln. Salicin, 3 Thln. $K^2Cr^2O^7$, 36 Thln. Wasser und $4\frac{1}{2}$ Thln. H^2SO^4 der Destillation und sammelt das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel. An Stelle von reinem Salicin kann auch wässeriges Weidenrindenextract, *Extractum salicis*, Verwendung finden.

Am leichtesten wird der Salicylaldehyd nach Reimer in folgender Weise dargestellt: Zu einer auf 50 bis 60° erwärmten, in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Lösung von 20 Thln. Natronhydrat und 10 Thln. Phenol in 30 bis 35 Thln. Wasser lässt man allmälig 15 Thle. Chloroform unter fortwährendem Schütteln fliessen. Ist die erste heftige Einwirkung, welche durch Abkühlung zu mässigen ist, vorüber, so führt man die Einwirkung durch $\frac{1}{2}$stündiges Kochen zu Ende, destillirt dann das unzersetzte Chloroform ab und fügt schliesslich Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zu. Der gebildete, als Oel abgeschiedene Salicylaldehyd wird hierauf mit Wasserdämpfen überdestillirt, indem man in die mit Salzsäure angesäuerte, zum Sieden erhitzte Masse Wasserdampf eintreten lässt. Der gleichzeitig gebildete Para-Oxybenzaldehyd verbleibt im Destillationsrückstand. Von dem anhaftenden Phenol ist der Salicylaldehyd durch Ueberführung in die schwer lösliche Doppelverbindung mit saurem Natriumsulfit leicht zu trennen. Zu diesem Zweck löst man ihn in Aether, bezüglich schüttelt das wässerige Destillat mit Aether aus, fügt der ätherischen Lösung eine concentrirte wässerige Lösung von saurem Natriumsulfit zu, schüttelt tüchtig durch, sammelt die ausgeschiedene krystallinische Masse, presst sie und scheidet daraus durch verdünnte Schwefelsäure den Salicylaldehyd ab. Letzterer ist schliesslich nach dem Trocknen durch Rectification zu reinigen.

Eigenschaften. Der Salicylaldehyd ist eine farblose, aromatisch-bittermandelölartig riechende, brennend schmeckende, ölige Flüssigkeit, welche

bei 196° C. siedet und bei — 20° C. erstarrt. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 1,1725. In Wasser löst er sich in beträchtlicher Menge, und zwar mit neutraler Reaction. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv violett. Der Salicylaldehyd vereinigt die Eigenschaften eines Aldehyds und eines Phenols. Mit sauren schwefligsauren Alkalien liefert er daher krystallisirbare Doppelsalze, und mit starken Basen in Wasser leicht lösliche Metallverbindungen. Die Kaliumverbindung: $C^6H^4(OK).COH$, krystallisirt in quadratischen Tafeln. Jodmethyl führt dieselbe in Methylsalicylaldehyd: $C^6H^4(OCH^3).COH$, über; farblose Prismen, die bei 35° C. schmelzen und bei 238° C. sieden. Der entsprechend dargestellte Aethylsalicylaldehyd: $C^6H^4(O.C^2H^5).COH$, schmilzt bei 20 bis 21° C. und siedet bei 248° C. Alkoholische Kupferacetatlösung scheidet beim Vermischen mit Salicylaldehyd grüne Krystalle der Verbindung $[C^6H^4(COH)O]^2Cu$ ab. Durch Reduction geht der Salicylaldehyd in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über. Das durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehende Salicylaldoxim: $C^6H^4(OH)CH:NOH$, bildet weisse, bei 57° C. schmelzende Nadeln.

Der Salicylaldehyd findet besonders Anwendung zu Parfümeriezwecken.

Salicyl-Methylphenylhydrazon: $\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}\!>\!N-N:CH-C^6H^4.OH$, Agathin, entsteht beim Vermischen äquivalenter Mengen von Salicylaldehyd und β-Methylphenylhydrazin (durch Reduction von Nitrosomethylanilin: $C^6H^5.N(CH^3)NO$, mit Zinkstaub und Essigsäure darstellbar); das erstarrte Reactionsproduct ist schliesslich aus Alkohol umzukrystallisiren. Farb-, geruch- und geschmacklose, bei 74° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether etc. sind.

Meta-Oxybenzaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ (1, 3), wird durch Reduction von Metaoxybenzoësäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung erhalten. Weisse, bei 104° C. schmelzende Nadeln.

Para-Oxybenzaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$ (1, 4), entsteht neben Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Phenol (s. oben), ferner beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Salzsäure auf 200° C. Er krystallisirt in farblosen, sublimirbaren, bei 116° C. schmelzenden Nadeln, welche leicht in heissem Wasser löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schmutzig violett.

Anisaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\COH\end{cases}$ (Methyl-Paraoxybenzaldehyd), entsteht durch Oxydation des in verschiedenen ätherischen Oelen, namentlich im Anisöl (siehe dort), enthaltenen Anethols mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. 100 g Anethol werden zu diesem Zweck mit einem erkalteten Gemisch von 200 g $K^2Cr^2O^7$, 850 g H^2O und 300 g H^2SO^4 anhaltend geschüttelt, wobei die Temperatur bis gegen 80° C. steigt. Nach Beendigung der Reaction scheidet sich der Anisaldehyd als ein Oel ab, welches durch Schütteln mit saurem Natriumsulfit und Zerlegen der hierdurch gebildeten krystallinischen Doppelverbindung mit Natriumcarbonat gereinigt wird. Der Anisaldehyd ist ein farbloses, gewürzhaft riechendes, bei 245 bis 246° C. siedendes, in der Kälte erstarrendes Oel vom specif. Gewicht 1,126 bei 15° C.

Dioxybenzaldehyd: $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\COH\end{cases}$ $(COH:OH:OH = 1:3:4)$, Protocatechualdehyd, entsteht beim Erhitzen von Vanillin, und von Piperonal oder Opiansäure mit verdünnter Salzsäure auf 200° C.; ferner bei der Ein-

wirkung von Chloroform und Kalilauge auf Brenzcatechin (s. Salicylaldehyd). Er bildet farblose, glänzende, in Wasser 1 : 20 lösliche, bei 153° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

Die mit dem Protocatechualdehyd isomeren Aldehyde, der Gentisinaldehyd oder Oxysalicylaldehyd: $C^6H^3(OH)^2COH$, und der Resorcylaldehyd: $C^6H^3(OH)^2COH$, werden durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Hydrochinon, bezüglich auf Resorcin gebildet. Gelbe, bei 99° C., bezüglich bei 135° C. schmelzende Nadeln.

Vanillin: $C^8H^8O^3$ oder $C^6H^3\begin{cases} OH & (4) \\ O.CH^3 & (3). \\ COH & (1) \end{cases}$

Methylprotocatechualdehyd.

Das Vanillin bildet den riechenden und wirksamen Bestandtheil (etwa 2 Proc.) der Vanilleschoten. Es findet sich ferner in sehr kleiner Menge, vielleicht als Zersetzungsproduct von Coniferin, in gewissen Rohrzuckern und im Rohspiritus, sowie in der *Asa foetida*, im Spargel, in den weissen Lupinen, im Peru- und im Tolubalsam, in der Sumatra- (1 Proc.) und Siam-Benzoë. Künstlich entsteht es durch Zerlegung des Coniferins: $C^{16}H^{22}O^8 + 2H^2O$ (s. unten), durch Oxydation des Eugenols: $C^{10}H^{12}O^2$, durch vorsichtige Oxydation des Curcumins, sowie des Harzes des Olivenbaums, des Olivils, und neben dem damit isomeren Methyloxysalicylaldehyd (s. unten), durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Guajacol (s. S. 937). Das Guajacol lässt sich auch in Vanillin überführen, indem man zunächst daraus, entsprechend der Salicylsäure (s. dort), die bei 148 bis 150° C. schmelzende Guajacolcarbonsäure: $C^6H^3(O.CH^3)(OH)CO.OH$, darstellt, in letztere durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge eine Aldehydgruppe einführt und die hierdurch gebildete Aldehydo-Guajacolcarbonsäure: $C^6H^2(O.CH^3)(OH)(COH)CO.OH$, mit der zweifachen Menge Wasser auf 200° C. erhitzt.

Darstellung. Da das in den Vanilleschoten enthaltene Vanillin sich zum Theil an der Aussenfläche derselben in Gestalt von glänzenden weissen Nadeln absetzt, so lässt es sich daraus in kleiner Menge schon auf mechanischem Wege gewinnen. In beträchtlicherer Menge wird es erhalten, wenn man die zerkleinerte Vanille mit Aether auszieht, den ätherischen Auszug durch Abdestilliren von Aether befreit und den hierbei verbleibenden Rückstand, wie unten erörtert, durch Umkrystallisation reinigt.

Aus Coniferin. Um das Vanillin aus dem in dem Cambialsaft der Nadelhölzer vorkommenden, der Gruppe der Glycoside angehörenden Coniferin: $C^{16}H^{22}O^8 + 2H^2O$ (s. auch dort), darzustellen, löst man 10 Thle. davon in heissem Wasser, lässt die concentrirte Lösung in einem dünnen Strahl in eine mässig warme Mischung von 10 Thln. Kaliumdichromat, 15 Thln. Schwefelsäure und 80 Thln. Wasser fliessen und erwärmt das Ganze etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler bis zum Sieden. Das hierbei gebildete Vanillin wird alsdann entweder nach der Filtration mit Aether ausgezogen, oder direct durch Destillation mit Wasserdämpfen isolirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibt das Vanillin als ein gelbes, nach einigen Tagen krystallinisch erstarrendes Oel, welches durch Umkrystallisation aus Wasser, unter Anwendung einer geringen Menge von Thierkohle, oder aus Ligroïn zu reinigen ist.

Bei dieser Bereitungsweise wird das Coniferin durch die Schwefelsäure zunächst in Traubenzucker und Coniferylalkohol gespalten und letzterer alsdann durch das Oxydationsgemisch in Vanillin übergeführt:

$$\underset{\text{Coniferin}}{C^{16}H^{22}O^{8}} + H^{2}O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Coniferylalkohol}}{C^{10}H^{12}O^{3}}$$

$$\underset{\text{Coniferylalkohol}}{C^{10}H^{12}O^{3}} + O = \underset{\text{Vanillin}}{C^{8}H^{8}O^{3}} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C^{2}H^{4}O}$$

Aus Eugenol. Zur Darstellung des Eugenols aus dem ätherischen Gewürznelkenöl, dessen Hauptbestandtheil es ausmacht, schüttelt man die ätherische Lösung des Oels (1:3) mit schwacher Kalilauge und scheidet dann aus der so erzielten wässerigen Lösung von Eugenolkalium: $C^{10}H^{11}KO^{2}$, das Eugenol durch Salzsäure ab. Die dem Eugenol beigemengten Kohlenwasserstoffe bleiben in dem Aether gelöst. Das reine Eugenol wird hierauf durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetyleugenol: $C^{10}H^{11}(C^{2}H^{3}O)O^{2}$, eine ölige, bei 270° C. siedende Flüssigkeit, verwandelt und diese in sehr verdünnter Lösung mit einer sehr schwachen Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Nach beendeter Oxydation wird die Flüssigkeit filtrirt, alsdann mit Kalihydrat alkalisch gemacht und eingedampft, um das zunächst gebildete Acetylvanillin in Vanillin überzuführen. Letzteres wird schliesslich, nach dem Ansäuern der Flüssigkeit, durch Ausschütteln mit Aether isolirt. Neben Vanillin wird hierbei stets etwas Vanillinsäure (s. unten) und Vanilloylcarbonsäure: $C^{6}H^{3}(O.CH^{3})(OH)CO{-}CO.OH$ (Schmelzp. 133° C.), gebildet. Die Vanillinsäure wird von dem Vanillin durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wässerigen Lösung von saurem Natriumsulfit, die das Vanillin und die Vanilloylcarbonsäure aufnimmt, getrennt.

Die Scheidung des Vanillins von der Vanilloylcarbonsäure, welche bei 140° C. in CO^{2} und Vanillin zerfällt, geschieht durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser und Magnesiumcarbonat, wodurch letztere in die wässerige Lösung geht, oder durch fractionirte Fällung obiger Lösung in saurem Natriumsulfit mit Alkohol, wobei zuerst die $NaHSO^{3}$-Verbindung der Vanilloylsäure ausfällt.

An Stelle des Acetyleugenols wird auch der Benzyläther des Eugenols und Isoeugenols: $C^{10}H^{11}(C^{7}H^{7})O^{2}$, zur Vanillindarstellung empfohlen.

Aus Protocatechualdehyd lässt sich Vanillin gewinnen, indem man die Dikaliumverbindung desselben: $C^{6}H^{3}(OK)^{2}COH$, mit Jodmethyl (1 Mol.), bei Gegenwart von Alkohol, 2 Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und das gebildete Vanillin mit Aether ausgeschüttelt.

Eigenschaften. Das Vanillin krystallisirt in sternförmig gruppirten, angenehm vanilleartig riechenden und schmeckenden Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und in Aether löslich sind. Es schmilzt bei 80 bis 81° C. und sublimirt bei höherer Temperatur. Das Vanillin zeigt ebenso wie alle Oxyaldehyde gleichzeitig den Charakter eines Phenols und eines Aldehyds. Mit Basen liefert es salzartige Verbindungen. Nascirender Wasserstoff führt es in Vanillinalkohol: $C^{8}H^{10}O^{3}$, Oxydationsmittel in Vanillinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$, über, welche beide in farblosen, bei 115° C., bezüglich bei 207° C. schmelzenden Nadeln krystallisiren. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt das Vanillin in Protocatechusäure: $C^{6}H^{3}(OH)^{2}CO.OH$.

Eisenchlorid färbt das Vanillin und seine Lösung blau. Beim Erwärmen scheiden sich jedoch sofort Nadeln von Dehydrodivanillin: $[C^{6}H^{2}(OH)(O.CH^{3})COH]^{2}$, ab. Bringt man Vanillin, in wenig Alkohol ge-

löst, mit der doppelten Menge Pyrogallol und hierauf mit starker Salzsäure zusammen, so tritt eine blauviolette Färbung von Pyrogallovanilleïn: $C^{20}H^{16}O^{8}$, ein. Phloroglucin erzeugt unter den gleichen Bedingungen eine feurigrothe Färbung von Phloroglucinvanilleïn: $C^{20}H^{18}O^{8}$.

Bestimmung des Vanillins in der Vanille. 3 bis 5 g einer Durchschnittsprobe der Vanille werden fein zerschnitten, mit so viel Seesand verrieben, dass eine lockere, pulverige Masse entsteht und letztere im Soxhlet'schen Extractionsapparat (siehe Milch) mit Aether vollständig extrahirt. Der ätherische Auszug wird dann wiederholt mit je 5 ccm gesättigter Natriumbisulfitlösung, die mit gleich viel Wasser verdünnt ist, ausgeschüttelt und werden schliesslich die mit einander gemischten Natriumbisulfitauszüge allmälig mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Nachdem die Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid nachgelassen hat, leitet man zu dessen vollständiger Entfernung CO^2 durch die Flüssigkeit und schüttelt endlich das darin gelöste Vanillin mit Aether aus. Die ätherischen, das Vanillin enthaltenden Auszüge sind hierauf durch Destillation bei möglichst niedriger Temperatur (40 bis 50° C.) von dem grössten Theil des Aethers zu befreien, der Destillationsrückstand, unter Nachspülen mit wenig Aether, ist auf ein gewogenes Uhrglas zu giessen, der Aether freiwillig zu verdunsten und der Rückstand über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht zu trocknen.

Das Vanillin findet als Ersatz von Vanille Verwendung.

Methylvanillin: $C^8H^7(CH^3)O^3$, und Aethylvanillin: $C^8H^7(C^2H^5)O^3$, entstehen bei der Einwirkung von CH^3J oder C^2H^5J auf Vanillinkalium. Farblose Nadeln, die bei 15 bis 20° C., bezüglich bei 64 bis 65° C. schmelzen.

Isovanillin: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)COH$, $(COH:OH:O.CH^3 = 1:3:4)$, entsteht neben Protocatechualdehyd beim Erhitzen von Opiansäure mit Salzsäure auf 160 bis 170° C., sowie durch Oxydation von Hesperitinsäure. Glasglänzende, bei 116 bis 117° C. schmelzende, monokline Säulen. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Methyloxysalicylaldehyd: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)COH$, $(COH:OH:O.CH^3 = 1:2:3)$, entsteht neben Vanillin bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Guajacol. Gelbes, bei 264 bis 268° C. siedendes Oel. Wird durch Eisenchlorid in verdünnt alkoholischer Lösung grün gefärbt.

Piperonal: $C^6H^3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH^2\right)COH$, Methylenprotocatechualdehyd, Heliotropin, wird durch vorsichtige Oxydation von Piperinsäure und von Safrol (s. dort) durch Kaliumpermanganat, sowie durch 10stündiges Erhitzen von Protocatechualdehyd (2 Mol.) mit Kalilauge (6 Mol. KOH) und Methylenjodid (3 Mol.), bei Gegenwart von Methylalkohol, auf 100° C. gebildet. Zur Darstellung des Piperonals löst man 1 Thl. piperinsaures Kalium (s. Piperin) in 24 Thln. heissen Wassers, fügt allmälig eine Lösung von 2 Thln. Kaliumpermanganat in 40 Thln. Wasser zu und destillirt die schwarzbraune Mischung, unter Einleiten von Wasserdämpfen. Aus dem Destillat scheidet sich das Piperonal beim Erkalten grösstentheils aus, der Rest kann durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Farblose, glänzende, heliotropartig riechende, bei 37° C. schmelzende Krystalle, welche sich in 500 bis 600 Thln. kalten Wassers lösen. Durch Reduction entsteht aus Piperonal Piperonylalkohol: $C^8H^8O^3$, Schmelzp. 51° C., durch Oxydation Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 228°. Das Piperonal findet unter der Bezeichnung „Heliotropin" zu Parfümeriezwecken Verwendung.

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ C^3H^5 & (1)\end{array}\right.$$
Eugenol
$C^{10}H^{12}O^2$

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ C^3H^4.OH & (1)\end{array}\right.$$
Coniferylalkohol
$C^{10}H^{12}O^3$

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ COH & (1)\end{array}\right.$$
Vanillin
$C^8H^8O^3$

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}O.CH^3 & (4)\\ OH & (3)\\ COH & (1)\end{array}\right.$$
Isovanillin
$C^8H^8O^3$

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ CH^2.OH & (1)\end{array}\right.$$
Vanillinalkohol
$C^8H^{10}O^3$

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ CO.OH & (1)\end{array}\right.$$
Vanillinsäure
$C^8H^8O^4$

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}O\!\!>\!CH^2 & (4)\\ O & (3)\\ C^3H^5 & (1)\end{array}\right.$$
Safrol
$C^{10}H^{10}O^2$

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}O\!\!>\!CH^2 & (4)\\ O & (3)\\ COH & (1)\end{array}\right.$$
Piperonal
$C^8H^6O^3$.

m) Aromatische Ketone.

Die aromatischen Ketone stellen sich im Allgemeinen bezüglich ihrer Bildungsweisen und bezüglich ihrer Eigenschaften den Ketonen der Fettkörperclasse (vergl. S. 306 u. f.) zur Seite. In den eigentlichen aromatischen Ketonen sind zwei einwerthige aromatische Kohlenwasserstoffreste durch CO verbunden, wogegen in den gemischten aromatischen Ketonen einwerthige aromatische Kohlenwasserstoffreste mit einwerthigen Alkoholradicalen der Fettkörperclasse durch CO verbunden sind, z. B.:

$C^6H^5—CO—C^6H^5$ Benzophenon $\qquad$ $C^6H^5—CO—CH^3$ Acetophenon.

Die aromatischen Ketone entstehen durch trockene Destillation der Calciumsalze einbasischer aromatischer Säuren, bezüglich von Gemischen der Calciumsalze aromatischer Säuren und Fettsäuren, z. B.:

$$(C^6H^5—CO.O)^2Ca = C^6H^5—CO—C^6H^5 + CaCO^3$$
$$(C^6H^5—CO.O)^2Ca + (CH^3—CO.O)^2Ca = 2C^6H^5—CO—CH^3 + 2CaCO^3.$$

Sie werden ferner gebildet bei der Einwirkung von Säurechloriden auf das Benzol und seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, z. B.:

$$C^6H^6 + C^6H^5—COCl = C^6H^5—CO—C^6H^5 + HCl$$
$$C^6H^6 + CH^3—COCl = C^6H^5—CO—CH^3 + HCl.$$

Benzophenon: $C^6H^5—CO—C^6H^5$, Diphenylketon, wird am leichtesten erhalten durch Zusatz von Al^2Cl^6 zu einer Lösung von $COCl^2$ in Benzol. Farblose oder schwach gelbliche, rhombische Säulen, die bei 48 bis 49° C. schmelzen. Es siedet bei 295° C. In Wasser ist es unlöslich. Natriumamalgam führt es in Benzhydrol: $(C^6H^5)^2CH.OH$, über, farblose, bei 68° C. schmelzende Nadeln.

Acetophenon: $C^6H^5—CO—CH^3$, Methylphenylketon, wird am leichtesten durch Kochen von 10 Thln. Benzol, 1 Thl. Acetylchlorid und 2 Thln. Al^2Cl^6, und Rectification des Reactionsproducts gewonnen. Vergl. auch oben. Farblose, bei 20,5° C. schmelzende Blätter. Es siedet bei 202° C. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es CO^2 und Benzoësäure, bei der Oxydation mit Ferricyankalium oder verdünnter, kalter Kaliumpermanganatlösung Phenylglyoxylsäure: $C^6H^5—CO—CO.OH$; krystallinische, bei 65 bis 66° C. schmelzende Masse. Bei der Reduction entsteht Phenyläthylalkohol: $C^6H^5—CH.OH—CH^3$; farblose, bei 203° C. siedende Flüssigkeit. Hydroxylamin liefert das Acetoxim: $C^6H^5—C(N—OH)—CH^3$, als farblose, bei 59° C. schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder von Salzsäure

in Eisessiglösung geht dieses Oxim durch moleculare Umlagerung in Acetanilid über (Beckmann'sche Umlagerung).

Das Acetophenon wird unter der Bezeichnung „Hypnon“ als Hypnoticum arzneilich angewendet.

Dioxyacetophenon: $\frac{HO}{HO}{>}C^6H^3{-}CO{-}CH^3$, Resacetophenon, bildet weisse, rhombische Blättchen, welche bei 142° C. schmelzen und sich leicht in heissem Wasser und anderen Lösungsmitteln auflösen. Zur Darstellung desselben wird 1 Thl. Resorcin mit $1\frac{1}{2}$ Thln. $ZnCl^2$ und $1\frac{1}{2}$ Thln. Eisessig kurze Zeit auf 145 bis 150° C. erhitzt und die auf Zusatz von Wasser sich ausscheidenden Krystalle aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Paeonol: $\frac{(1)\,CH^3.O}{(3)\quad HO}{>}C^6H^3{-}CO{-}CH^3(4)$, Methyl-Resacetophenon, findet sich in der Wurzelrinde der in China und Japan als Arzneimittel gebrauchten Wurzelrinde von *Paeonia Moutan*, der es durch Aether entzogen werden kann. Synthetisch wird es durch Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung von Resacetophenon (1 Mol.) mit Kalihydrat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) erhalten. Farblose, aromatisch riechende, bei 50° C. schmelzende Nadeln, die in Wasser sehr wenig löslich sind.

n) Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren leiten sich von dem Benzol und seinen Homologen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, in einer ähnlichen Weise ab, wie die Säuren der Fettkörperclasse von dem Sumpfgas und dessen Homologen (s. S. 314). Je nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen unterscheidet man auch bei den aromatischen Säuren zwischen ein-, zwei-, drei- und mehrbasischen, oder zwischen Mono-, Di-, Tri- und Polycarbonsäuren, z. B.:

$C^6H^5{-}CO.OH$	$C^6H^4(CO.OH)^2$	$C^6H^3(CO.OH)^3$	$C^6(CO.OH)^6$
Einbas. Säure	Zweibas. Säure	Dreibas. Säure	Sechsbas. Säure
Monocarbonsäure	Dicarbonsäure	Tricarbonsäure	Hexacarbonsäure.

Die aromatischen Säuren sind feste, krystallisirbare, zum Theil sublimirbare Körper, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Durch Reduction mittelst Natriumamalgam oder Zinkstaub werden einige derselben zu Aldehyden, bezüglich Alkoholen reducirt. Concentrirte Jodwasserstoffsäure führt sie beim Erhitzen in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. Letztere Verbindungen werden auch gebildet, wenn man die aromatischen Säuren mit Natronkalk erhitzt (vergl. S. 878 und 881).

Phosphorpentachlorid führt die aromatischen Säuren in Säurechloride über. z. B.:

$$C^6H^5{-}CO.OH + PCl^5 = C^6H^5{-}COCl + POCl^3 + HCl.$$

Die Wasserstoffatome des in den aromatischen Säuren enthaltenen Benzolkerns können mit derselben Leichtigkeit wie die des Benzols selbst, durch Chlor, Brom, Jod, sowie durch die Gruppen NO^2, NH^2,

SO^3H, OH, N^2 (Diazogruppe) ersetzt und jene Säuren auf diese Weise in substituirte aromatische Säuren übergeführt werden.

I. Einbasische Säuren.
(Monocarbonsäuren.)

$C^6H^5—CO.OH$	$C^7H^7—CO.OH$	$C^8H^9—CO.OH$	$C^9H^{11}—CO.OH$
Benzoësäure	Tolylsäuren	Mesitylsäuren	Durylsäure
	Phenylessigs.	Xylylsäuren	Cuminsäure.
		Aethylbenzoës.	
		Phenylpropions.	

Die in vorstehenden Säuren enthaltene Carboxylgruppe kann entweder direct an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns gebunden sein, oder sie befindet sich in einer der Fettkörperclasse angehörenden Seitenkette, z. B.:

$$C^6H^4<^{CH^3}_{CO.OH} \qquad C^6H^5—CH^2—CO.OH$$

Tolylsäure — Phenylessigsäure.

Von obigen einbasischen Säuren ist bisher nur die Benzoësäure im freien Zustand und in Gestalt von Aethern in der Natur aufgefunden worden. Künstlich können dieselben dagegen auf mannigfache Weise erzeugt werden. Von den zahlreichen allgemeinen Bildungsweisen dieser einbasischen aromatischen Säuren mögen im Nachstehenden nur die wichtigsten Erwähnung finden:

1. Entsprechend den einbasischen Fettsäuren (s. S. 169 und 315) durch Oxydation der correspondirenden einatomigen primären aromatischen Alkohole und der entsprechenden aromatischen Aldehyde.

2. Durch Zersetzung aromatischer Nitrile durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder mit starker Salzsäure (vergl. S. 315).

3. Durch Oxydation der Alkylbenzole mit verdünnter Salpetersäure (siehe S. 881 u. f.).

4. Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol und seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es entstehen hierbei zunächst die Chloride der betreffenden Säuren, welche dann durch Kochen mit Wasser in die Säure selbst verwandelt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + COCl^2 = \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C^6H^5—COCl} + HCl$$

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C^6H^5—COCl} + H^2O = \underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5—CO.OH} + HCl.$$

Neben den Säurechloriden entstehen hierbei auch aromatische Ketone, indem erstere unter diesen Bedingungen mit unverändertem Kohlenwasserstoff in weitere Reaction treten, z. B.:

$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C^6H^5—COCl} + \underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} = \underset{\text{Benzophenon}}{C^6H^5—CO—C^6H^5} + HCl.$$

5. Durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid auf die Brom- oder Jodsubstitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B.:

$$\underset{\text{Brombenzol}}{C^6H^5Br} + 2Na + CO^2 = \underset{\text{Benzoës. Natrium}}{C^6H^5—CO.ONa} + NaBr.$$

6. Durch Schmelzen der Natrium- oder Kaliumsalze der Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe mit ameisensaurem Natrium, z. B.:

$$\underset{\text{Benzolsulfos. Natrium}}{C^6H^5.SO^3Na} + \underset{\text{Ameisens. Natrium}}{H{-}CO.ONa} = \underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5{-}CO.OH} + Na^2SO^3.$$

Benzoësäure: $C^7H^6O^2$ oder $C^6H^5{-}CO.OH$.

Moleculargewicht: 122.

(In 100 Theilen, C: 68,85; H: 4,92; O: 26,23.)

Acidum benzoïcum, Phenylameisensäure.

Geschichtliches. Die Benzoësäure wird schon von Blaise de Vigenère in seinem *Traité du feu et de sel* (1608) erwähnt. Kurze Zeit darauf gab Turquet de Mayerne eine Anleitung zur Darstellung derselben durch Sublimation — *Flores Benzoës* —. Ihre Bereitung auf nassem Wege, durch Kochen von Benzoëharz mit Kalkmilch und Zerlegen des so gebildeten Kalksalzes durch Salzsäure, lehrte Scheele im Jahre 1775. Als Säure wurde sie von Lemery (1675) und später von Lichtenstein (1782) charakterisirt. Liebig (1829) unterschied die Benzoësäure von der Hippursäure, mit der sie längere Zeit identificirt wurde, und stellte in Gemeinschaft mit Wöhler (1832) ihre Zusammensetzung fest.

Vorkommen. Die Benzoësäure findet sich theils im freien Zustand, theils als zusammengesetzte Aether im Benzoëharz (bis zu 24 Proc.), im Perubalsam, im Tolubalsam, im Opobalsam, im Storax, im Drachenblut und in anderen Harzen. Auch im Steinkohlentheer, im Castoreum, in dem Ilang-Ilangöl, dem ätherischen Oel von *Cananga odoratissima*, in den Preisselbeeren, in dem Steinklee, dem Waldmeister, in *Holcus odoratus, Anthoxantum odoratum, Salvia sclarea* und in verschiedenen anderen Pflanzen ist Benzoësäure aufgefunden worden.

Bildung. Die Benzoësäure tritt als Zersetzungsproduct zahlreicher aromatischer Verbindungen auf. Sie entsteht, ausser nach den im Vorstehenden erörterten allgemeinen Bildungsweisen, durch Oxydation von Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzylchlorid, Toluol, Zimmtsäure, sowie von allen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren, welche sich vom Benzol durch Ersatz von nur einem Wasserstoffatom durch einwerthige organische Reste ableiten, mittelst verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation der Eiweisskörper, bei der Spaltung der Hippursäure, des Populins und des Cocaïns, bei der Zersetzung der Phtalsäure, des Benzotrichlorids etc.

Zur Darstellung der Benzoësäure dienen das Benzoëharz, die Hippursäure, die Phtalsäure und für technische Zwecke besonders das Benzotrichlorid.

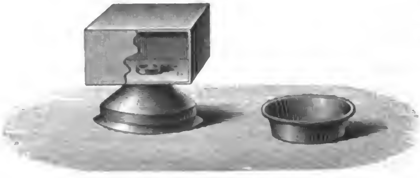
Darstellung. a) Aus Benzoëharz. Die Darstellung der Benzoësäure aus dem Benzoëharz geschieht entweder durch directe Sublimation oder auf nassem Wege durch Krystallisation.

1. Sublimirte Benzoësäure; *Acidum benzoïcum sublimatum*, *Flores Benzoës*. Gepulverte, bei 50 bis 60° C. getrocknete Benzoë — am geeignetsten Palembangbenzoë, die mehr als 10 Proc. Benzoësäure und keine Zimmtsäure enthält*) — werde mit etwa der gleichen Gewichtsmenge trockenen grobkörnigen Sandes gemischt und dieses Gemisch alsdann in einer 1 cm dicken Schicht auf dem Boden eines flachen, mit Rand versehenen, eisernen oder dünnen irdenen Gefässes ausgebreitet. Ueber letzteres lege man sodann eine Scheibe porösen oder fein durchlöcherten Papiers, um das Zurückfallen der sublimirten Krystalle in das erweichte Benzoëharz zu verhüten, und überdecke hierauf das Sublimationsgefäss durch Binden oder Kleben mit einem kegelförmigen, aus festem, dichtem Papier gefertigten geräumigen Hut. Den auf die Weise vorgerichteten Apparat stelle man auf ein flaches Sandbad oder senke ihn geeigneter in ein Luftbad ein (Fig. 89) und erhitze hierauf das Benzoëgemisch langsam und anhaltend auf 150 bis 180° C. Die sublimirenden Benzoësäurekrystalle setzen sich grösstentheils auf der Innenseite des Papierhuts an und können somit nach Beendigung der Sublimation und nach dem Erkalten des Apparats leicht gesammelt werden. An Stelle des Papierhuts kann auch ein Cylinder oder ein geräumiger Kasten aus Pappe oder aus Holz, welcher auf das Sublimationsgefäss mittelst eines Weissblechansatzes aufzukleben ist (Fig. 90), Verwendung finden.

Fig. 89.



Fig. 90.



Obschon die Benzoësäure bereits bei 120 bis 121° C. schmilzt und bei 145° C. lebhaft sublimirt, ist zu ihrer Gewinnung aus Benzoëharz doch ein anhaltendes Erhitzen auf 150 bis 180° C. erforderlich, da das erweichende Benzoëharz die Benzoësäure einhüllt. Eine Temperatur über 180° C. ist bei der Sublimation möglichst zu vermeiden, da anderenfalls die sublimirende Benzoësäure durch empyreumatische Zersetzungsproducte des Benzoëharzes braun gefärbt wird. Auch bei Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln ist es unmöglich, durch directe Sublimation die gesammte Menge

*) Die *Pharm. germ. Ed. III* lässt nur Siam-Benzoë hierzu verwenden.

der Benzoësäure zu gewinnen, welche in dem angewendeten Harz enthalten ist. Die Ausbeute ist je nach der Qualität des verwendeten Benzoëharzes eine sehr wechselnde. Da es sogar Benzoësorten giebt, die wenig oder gar keine Benzoësäure, sondern an deren Stelle Zimmtsäure enthalten, so ist es häufig von Wichtigkeit, sich durch einen Vorversuch von der Qualität derselben zu überzeugen. Zu diesem Zweck unterwerfe man eine kleine Probe der zu prüfenden Benzoë zwischen zwei Uhrgläsern, welche durch eine Scheibe porösen Filtrirpapiers von einander getrennt sind, auf dem Sandbad oder im Luftbad der Sublimation und bestimme hierdurch annähernd die zu erwartende Ausbeute.

Zweckmässiger (allerdings nicht den Vorschriften der *Pharm. germ.* entsprechend) lässt sich die sublimirte Benzoësäure darstellen, indem man dieselbe der Benzoë zunächst auf nassem Wege (siehe unten) entzieht, sie nach dem Trocknen mit einer gleichen Gewichtsmenge trocknen, gepulverten Benzoëharzes mischt und dieses Gemenge dann, wie oben erörtert, der Sublimation unterwirft.

Bei der Darstellung der sublimirten Benzoësäure im Grossen pflegt man die Ueberführung der Benzoësäuredämpfe in die Condensationsapparate durch Einleiten eines Luftstroms in das Sublimationsgefäss zu beschleunigen.

2. Auf nassem Wege, durch Krystallisation dargestellte Benzoësäure, *Acidum benzoïcum crystallisatum.* 4 Thle. gepulverten Benzoëharzes (Palembangbenzoë) werden mit 1 bis $1^1/_2$ Thln. Aetzkalk, welcher zuvor durch Besprengen mit Wasser in pulveriges Calciumhydroxyd verwandelt ist, innig gemischt und mit 40 bis 50 Thln. Wasser einige Zeit digerirt. Hierauf koche man das Gemisch, unter Ergänzung des verdampfenden Wasser und unter häufigem Umrühren, etwa eine Stunde lang, colire sodann die Masse, koche den Rückstand, nachdem er sorgfältig zerrieben ist, noch einmal mit 20 bis 30 Thln. Wasser aus und wasche das Ungelöste mit heissem Wasser nach. Die auf diese Weise erzielten Lösungen von benzoësaurem Calcium:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{2\,C^6H^5{-}CO\,.\,OH} + Ca(OH)^2 = \underset{\text{Benzoësaures Calcium}}{(C^6H^5{-}CO\,.\,O)^2Ca} + 2\,H^2O$$

werden mit einander gemischt, filtrirt, alsdann auf 10 Thle. eingedampft und mit roher Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt:

$$\underset{\text{Benzoësaures Calcium}}{(C^6H^5{-}CO\,.\,O)^2Ca} + 2\,HCl = CaCl^2 + \underset{\text{Benzoësäure.}}{2\,C^6H^5{-}CO\,.\,OH}$$

Die nach dem vollständigen Erkalten ausgeschiedene Benzoësäure werde gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, gepresst und aus der 20fachen Menge kochenden Wassers, nöthigenfalls unter Zusatz einer kleinen Menge reiner Thierkohle, umkrystallisirt. Die auf diese Weise gereinigte Benzoësäure werde nach dem Erkalten der kochend heiss filtrirten Lösung gesammelt und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

b) Aus Hippursäure. Harnbenzoësäure, *Acidum benzoïcum ex urina paratum.* Um aus Hippursäure, welche sich in Gestalt ihres Natrium- und Calciumsalzes im Harn der Pflanzenfresser findet, Benzoësäure zu gewinnen, lässt man Pferde- oder Rinderharn durch mehrtägiges Stehenlassen in Gruben faulen, klärt ihn alsdann in Bottichen mit Kalkmilch, dampft die klare Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein und scheidet die Benzoësäure nach abermaliger Filtration durch Salzsäure aus.

Die in dem Harn enthaltene Hippursäure wird durch Fäulniss in Benzoësäure und Glycocoll zerlegt:

$$\begin{matrix} NH.CO-C^6H^5 \\ | \\ CH^2-CO.OH \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ CH^2-CO.OH \end{matrix} + C^6H^5-CO.OH$$

Hippursäure — Glycocoll — Benzoësäure.

Die gleiche Spaltung bewirken auch starke Basen und starke Säuren.

Um das Eindampfen grösserer Harnmengen zu vermeiden, scheidet man bisweilen auch aus dem gefaulten und mit Kalkmilch geklärten Harn zunächst den Kalküberschuss durch Kohlensäure ab und fällt alsdann die Benzoësäure mit Eisenchloridlösung aus. Das gebildete benzoësaure Eisen wird gesammelt, gewaschen und mit Salzsäure zerlegt. Das Filtrat davon liefert, nach der Neutralisation, durch Eisenchloridzusatz neue Mengen desselben Niederschlags. Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene rohe Benzoësäure wird durch Umkrystallisation oder Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Ueberführung in das Kalksalz und Wiederabscheidung durch Salzsäure gereinigt. 500 Thle. Harn liefern 1 Thl. Benzoësäure.

Der jetzt nur noch wenig dargestellten Harnbenzoësäure haftet ein unangenehmer Geruch an, welcher jedoch durch Umkrystallisiren aus Essigsäure entfernt werden kann.

c) Aus Phtalsäure. Das Calciumsalz der Ortho-Phtalsäure wird zur Ueberführung in benzoësaures Calcium mit $\frac{1}{5}$ Thl. Calciumhydroxyd gemengt und alsdann einige Stunden bei Luftabschluss auf 300 bis 350° erhitzt:

$$2\,C^6H^4\left\{\begin{matrix} CO\,.\,O \\ CO\,.\,O \end{matrix}\right\}Ca + Ca(OH)^2 = 2\,CaCO^3 + (C^6H^5-CO\,.\,O)^2Ca$$

Phtalsaures Calcium — Benzoësaures Calcium.

Das auf diese Weise gebildete benzoësaure Calcium wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und mit Salzsäure zerlegt. Diese Darstellungsmethode der Benzoësäure ist technisch nicht mehr im Gebrauch.

d) Aus Benzotrichlorid. Die technisch verwendete Benzoësäure wird im Wesentlichen aus Benzotrichlorid dargestellt: Toluolbenzoësäure. Das Benzotrichlorid (s. S. 887) kann durch Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° C. oder durch längeres Kochen mit Wasser am Rückflusskühler leicht in Benzoësäure verwandelt werden:

$$C^6H^5-CCl^3 + 2\,H^2O = 3\,HCl + C^6H^5-CO\,.\,OH$$

Benzotrichlorid — Benzoësäure.

Die gleiche Umsetzung wird bewirkt, wenn man Benzotrichlorid mit wenig Essigsäure und Chlorzink am Rückflusskühler erhitzt und alsdann die zur Bildung der Benzoësäure nöthige Wassermenge zufliessen lässt.

Die aus Benzotrichlorid dargestellte Benzoësäure enthält meist etwas Chlorbenzoësäure.

Bei der Darstellung des Benzaldehyds aus Benzalchlorid (s. S. 955) resultirt Benzoësäure als Nebenproduct. Auch durch Oxydation von Toluol: $C^6H^5.CH^3$, und von Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$, lässt sich technisch Benzoësäure gewinnen.

Eigenschaften. Die Benzoësäure krystallisirt und sublimirt in farblosen, undurchsichtigen, weichen, biegsamen, atlasglänzenden Nadeln oder Blättern. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in sechsseitigen Säulen. Die reine Benzoësäure ist geruchlos; die officinelle, durch Sublimation aus Benzoëharz bereitete, besitzt in Folge einer geringen Beimengung von ätherischem Oel, von Vanillin und von empyreumatischen

Zersetzungsproducten einen angenehmen, eigenartig aromatischen Geruch, während der aus Harn dargestellten Säure ein unangenehmer, an Harn erinnernder Geruch hartnäckig anhaftet (siehe oben). Die Benzoësäure schmilzt bei 120 bis 121° C., geringe Verunreinigungen erniedrigen jedoch den Schmelzpunkt sehr beträchtlich. Sie siedet ohne Zersetzung bei 249 bis 250° C., sublimirt jedoch schon bei weit niedrigerer Temperatur (lebhaft schon bei 145° C.). Die Dämpfe der Benzoësäure greifen die Schleimhäute stark an. Mit Wasserdämpfen lässt sie sich leicht verflüchtigen.

Die Benzoësäure löst sich ziemlich leicht in siedendem (1 : 15), weniger leicht in kaltem Wasser (bei 15° C. 1 : 380) zu einer sauer reagirenden, etwas stechend schmeckenden Flüssigkeit. 100 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc. lösen bei 15° C. 42 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol 47 Thle.; 100 Thle. Aether 32 Thle. Benzoësäure. Auch in Schwefelkohlenstoff (1 : 15), in Chloroform, in Benzol und in fetten und ätherischen Oelen ist die Benzoësäure, namentlich in der Wärme, ziemlich leicht löslich.

Die Benzoësäure vermag Fäulniss und Gährung zu verhindern. Concentrirte Schwefelsäure löst reine Benzoësäure, namentlich bei gelinder Erwärmung, ohne Färbung und ohne Zersetzung auf. Bei der Verdünnung mit Wasser scheidet sie sich daher unverändert wieder ab. Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure erzeugen hauptsächlich Metasulfobenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 3). Starke Salpetersäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie Salpeter und Schwefelsäure führen die Benzoësäure in ein Gemisch von Ortho-, Meta- und Para-Nitrobenzoësäure: $C^6H^4(NO^2)—CO.OH$, über, in welchem die Metaverbindung besonders vorwiegt.

Die Orthonitrobenzoësäure bildet farblose, bei 147° C. schmelzende Prismen; die Metanitrobenzoësäure farblose, bei 141° C. schmelzende Nadeln oder Blättchen; die Paranitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure) gelbliche, bei 238 bis 240° C. schmelzende Blättchen. Von den entsprechenden, durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure entstehenden Amidobenzoësäuren: $C^6H^4(NH^2)—CO.OH$, bildet die Orthoamidobenzoësäure (Anthranilsäure) farblose, bei 144° C. schmelzende Prismen; die Metaamidobenzoësäure farblose, bei 174° C. schmelzende Nadeln; die Paraamidobenzoësäure (Amidodracylsäure) glänzende, bei 186 bis 187° C. schmelzende Nadeln.

Von Oxydationsmitteln wird die Benzoësäure nur schwierig angegriffen. Chlor, ebenso Brom erzeugen Metachlorbenzoësäure: $C^6H^4Cl—CO.OH$, bezüglich Metabrombenzoësäure: $C^6H^4Br—CO.OH$, in farblosen, bei 153°, bezüglich bei 155° C. schmelzenden Nadeln. Phosphorpentachlorid führt die Benzoësäure in das bei 199° C. siedende, stechend riechende Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$, über.

Jod wirkt nicht direct substituirend auf die Benzoësäure ein. Die Jodbenzoësäuren: $C^6H^4J—CO.OH$, werden durch Oxydation der Jodtoluole mit verdünnter Salpetersäure, oder aus den Amidobenzoësäuren durch Austausch des NH^2 gegen J durch Diazotirung (s. S. 900) dargestellt. Die Ortho-Jodbenzoësäure bildet schwer lösliche, bei 162° C. schmelzende Nadeln. Durch vorsichtige Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganatlösung geht dieselbe in Ortho-Jodosobenzoësäure:

$C^6H^4(JO)$—CO.OH, über; schwer lösliche, bei 244° C. schmelzende, glänzende Blättchen, die durch weitere Einwirkung von Kaliumpermanganat in Nadeln der explosibelen Ortho-Jodobenzoësäure: $C^6H^4(JO^2)$—CO.OH, übergehen.

Durch Reduction (Natriumamalgam) wird die Benzoësäure zunächst in Benzaldehyd: C^6H^5—COH, und weiter in Benzylalkohol: C^6H^5—CH^2.OH, verwandelt. Ausser diesen Verbindungen entsteht hierbei Tetrahydrobenzoësäure: C^6H^9—CO.OH, als baldrianartig riechendes, bei 234° C. siedendes Liquidum, und Hexahydrobenzoësäure: C^6H^{11}—CO.OH, Hexanaphtencarbonsäure, als krystallinische, bei 28 bis 30° C. schmelzende, petroleum- und baldrianartig riechende Masse. Beide Säuren sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Hexahydrobenzoësäure findet sich auch in dem russischen Petroleum. Durch Erhitzen mit viel Jodwasserstoffsäure auf 280° C. geht die Benzoësäure zunächst in Toluol: C^6H^5.CH^3, später in Heptan: C^7H^{16}, und in Hexan: C^6H^{14}, über.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat (1:6) geht die Benzoësäure allmälig in Paraoxybenzoësäure über; in geringer Menge werden hierbei gebildet Ortho- und Metaoxybenzoësäure und Oxyisophtalsäure.

Erkennung. Die Benzoësäure charakterisirt sich zunächst durch ihre physikalischen Eigenschaften: das Aeussere, den Schmelzpunkt, die leichte Flüchtigkeit beim Erhitzen, die Löslichkeitsverhältnisse etc. Bleiacetat- und Silbernitratlösung bewirken in einer kalt gesättigten Auflösung der Benzoësäure keine Fällung, letztere tritt dagegen ein, sobald die freie Säure durch Ammoniak neutralisirt wird.

Die Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in einer Auflösung von Benzoësäure eine voluminöse, gelbrothe Fällung von benzoësaurem Eisenoxyd hervor. Wird die freie Säure zuvor genau durch Ammoniak gesättigt, so wird alles Eisensalz gefällt, während anderenfalls ein Theil davon in Lösung bleibt.

Ueber das sonstige Verhalten des benzoësauren Eisenoxyds s. dort.

Anwendung. Die Benzoësäure findet als solche und in Gestalt einiger Salze und Aether arzneiliche Anwendung. Die technisch gewonnene Säure dient besonders zur Herstellung von gewissen Anilinfarben, zur Befestigung von Mordants in der Zeugdruckerei und Seidenfärberei, zur Herstellung von Verbandwatte und von antiseptischen Verbänden etc.

Officinelle Benzoësäure.

Wie bereits erwähnt, soll zu arzneilichen Zwecken nur die durch Sublimation aus Siam-Benzoëharz bereitete Benzoësäure arzneiliche Anwendung finden. Es kennzeichnet sich dieselbe durch einen eigenartigen, angenehm aromatischen Geruch. Bei längerer Aufbewahrung nimmt sie in Folge einer Verharzung des ihr beigemengten ätherischen Oels etc.*)

*) In dem brenzlichen, der Harzbenzoësäure beigemengten Oel sind nach O. Jacobsen folgende Substanzen in nachweisbarer Menge enthalten: Benzoësäure-Methyläther: C^6H^5—CO.OCH^3, Benzoësäure-Benzyläther: C^6H^5—CO.OC^7H^7, Vanillin: $C^8H^8O^3$, Guajacol: $C^6H^4(OH)(O.CH^3)$, Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, Acetylguajacol: $C^6H^4(OH)(O.C^2H^3O)$, Benzoylguajacol: $C^6H^4(OH)(O.C^7H^5O)$, und Benzophenon: C^6H^5—CO—C^6H^5.

eine gelbliche bis bräunliche Farbe an. Mit wenig Ammoniakflüssigkeit liefert sie eine gelbliche, nicht vollkommen klare Lösung, ebenso wird sie von concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung mit bräunlicher Farbe gelöst. Reine Benzoësäure, ebenso auch die Mehrzahl der technisch gewonnenen Benzoësäuren liefern mit Ammoniakflüssigkeit und mit concentrirter Schwefelsäure ungefärbte, klare Lösungen.

Prüfung. Die officinelle Benzoësäure bilde farblose oder doch nur schwach gelblich bis bräunlichgelb gefärbte, glänzende, vollkommen flüchtige Nadeln oder Blättchen von angenehm aromatischem, durchaus nicht brandigem oder harnartigem Geruch. Sie löse sich vollständig in 20 Thln. kochenden Wassers, 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc., 4 Thln. Aether und in 15 Thln. siedenden Schwefelkohlenstoffs. Concentrirte Schwefelsäure löse sie bei gelinder Erwärmung ohne Brausen auf zu einer farblosen oder doch nur schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Eine Beimengung von Hippursäure, von Citronensäure, von Weinsäure, von Zucker etc. würde hierbei eine Schwärzung und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid, eine Beimengung von Oxalsäure die Entwickelung von Kohlenoxyd und von Kohlensäureanhydrid bewirken.

Eisenchlorid verursache in der wässerigen Benzoësäurelösung eine rothbraune Fällung, das Filtrat zeige keine Violettfärbung: Salicylsäure etc. —.

Zimmtsäure. Manche Benzoësorten enthalten reichliche Mengen von Zimmtsäure, welche bei der Darstellung der Benzoësäure, namentlich auf nassem Wege, zum Theil aber auch bei der Sublimation sich derselben beimengen. Zum Nachweis der Zimmtsäure löse man 0,1 g der zu prüfenden Benzoësäure in 5 ccm heissen Wassers, füge 0,1 g Kaliumpermanganat zu, lasse alsdann verschlossen erkalten und beobachte den Geruch. Die Anwesenheit der Zimmtsäure wird sich hierbei durch einen Geruch nach Bittermandelöl anzeigen:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C^9H^8O^2} + 4O = 2CO^2 + H^2O + \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C^7H^6O.}$$

Um Benzoësäure, welche durch viel Zimmtsäure verunreinigt ist, von letzterer zu befreien, schmelze man dieselbe mit etwa der zwei- und dreifachen Menge Kalihydrat in einem Silbergefäss so lange, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet:

$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C^9H^8O^2} + 2KOH = H^2 + \underset{\text{Benzoës. Kalium}}{C^7H^5KO^2} + \underset{\text{Essigs. Kalium.}}{C^2H^3KO^2}$$

Ein zu langes Schmelzen ist wegen eintretender tiefer greifender Zersetzungen (vergl. oben) zu vermeiden. Aus der filtrirten Lösung der Schmelze ist die Benzoësäure schliesslich durch Salzsäure abzuscheiden.

Enthält die Benzoësäure nur wenig Zimmtsäure, so kann sie von letzterer auch derartig befreit werden, dass man sie mit 20 Thln. Wasser anrührt, das Gemisch mit Schwefelsäure ansäuert, es alsdann auf 70 bis 80° C. erhitzt und tropfenweise mit so viel Kaliumpermanganatlösung (1:10) versetzt, bis es eine bleibende Rosafärbung angenommen hat oder die Rothfärbung nur noch sehr langsam verschwindet. Hierauf erhitze man zum Kochen, filtrire und sammle die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedene Benzoësäure.

Die Trennung von Zimmtsäure und Benzoësäure kann nicht durch Sublimation bewirkt werden, da mit der sublimirenden Benzoësäure sich stets etwas Zimmtsäure unzersetzt mit verflüchtigt. Durch Kaliumpermanganat wird die Zimmtsäure leicht oxydirt (s. oben), wogegen die Benzoësäure nur wenig angegriffen wird.

0,2 g der zu prüfenden Benzoësäure mit 0,3 g chlorfreien Calciumcarbonats gemischt, nach Zusatz von wenig Wasser eingetrocknet und hierauf geglüht, hinterlasse einen Rückstand, welcher in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt, nach dem Filtriren, durch Silbernitrat, gar nicht oder doch nur schwach opalisirend getrübt werden darf: Toluolbenzoësäure, die gewöhnlich chlorhaltig ist —.

Zur Identificirung der officinellen Benzoësäure als „Siambenzoësäure" fordert die *Pharm. germ. Ed. III* das folgende Verhalten: 0,1 g der Benzoësäure gebe mit 1 ccm Ammoniak von 10 Proc. eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung; wird diese Lösung dann mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) übersättigt und dann mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, so soll diese Mischung nach Verlauf von 8 Stunden fast farblos erscheinen.

Das Verhalten gegen Kaliumpermanganatlösung ist für Siambenzoësäure nicht besonders charakteristisch, da auch andere Beimengungen der Benzoësäure einen ähnlichen, reducirenden Einfluss ausüben können. Scharfe Identitätsreactionen für Siambenzoësäure sind bisher überhaupt nicht bekannt.

Die officinelle Benzoësäure werde in gut verschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Quantitative Bestimmung der Benzoësäure in Verbandwatten etc. Um in Benzoësäurewatte den Gehalt an Benzoësäure zu ermitteln, extrahire man 5 g einer Durchschnittsprobe mit Alkohol, wasche den Rückstand sorgfältig mit Alkohol aus, füge den vereinigten Auszügen einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und lasse unter Umschwenken so lange $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufliessen, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt. Jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entspricht 0,0122 g Benzoësäure.

Benzoësaure Salze, Benzoate.

Die Benzoësäure ist eine ziemlich starke einbasische Säure, welche in wässeriger Lösung mit Leichtigkeit die Carbonate zersetzt. Sie bildet meist neutrale, der Formel $C^6H^5—CO.OM^I$ (M^I einwerthiges Metall) entsprechende Salze, jedoch sind auch einige übersaure und einige basische Salze bekannt. Die meisten Benzoate sind krystallisirbar und in Wasser, sowie auch in Alkohol löslich. Die in Wasser löslichen Benzoate werden gewonnen durch Neutralisation der freien Säure mit den entsprechenden Carbonaten oder Hydroxyden, die in Wasser unlöslichen, durch Wechselwirkung zwischen Alkalibenzoat- und Metallsalzlösungen. Durch Mineralsäuren, in alkoholischer Lösung auch schon durch Kohlensäure, wird die Benzoësäure aus ihren Salzen ausgeschieden.

Beim Erhitzen verhalten sich die Benzoate, je nach der Natur der darin enthaltenen Metalle, sehr verschieden: Kaliumbenzoat liefert bei der Destillation etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$; Natriumbenzoat erzeugt bei langem Schmelzen etwas terephtalsaures und isophtalsaures Salz; Calcium- und Baryumbenzoat liefern bei der Destillation hauptsächlich Benzophenon: $C^6H^5—CO—C^6H^5$, nebenbei entsteht noch etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$, Anthrachinon: $C^{14}H^8O^2$, und Tetraphenylmethan: $C(C^6H^5)^4$; das Kupferbenzoat erzeugt bei der Destillation neben etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$, hauptsächlich Phenyläther: $C^6H^5.O.C^6H^5$ (s. S. 917), und benzoësauren Phenyläther: $C^6H^5—CO.OC^6H^5$. Werden die Benzoate mit überschüssigem Aetz-

kalk der trockenen Destillation unterworfen, so wird im Wesentlichen nur Benzol gebildet.

Phosphoroxychlorid führt die Benzoate in Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$, und in Phosphate über; Phosphorpentachlorid verwandelt sie, je nach den Mengenverhältnissen, in Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$ (1 Mol. : 1 Mol.), oder in Benzoësäureanhydrid: $(C^6H^5—CO)^2O$ (1 Mol. : 6 Mol.), welches in farblosen, schiefen, rhombischen Prismen, die bei 42° C. schmelzen, krystallisirt.

Wismuthbenzoat: $C^6H^5—CO.O(BiO)$ (?), *Bismuthum benzoïcum*, durch Digestion von frisch bereitetem Wismuthhydroxyd mit Benzoësäure darstellbar. Zu diesem Zweck verdünnt man die Lösung von 484 Thln. neutralen Wismuthnitrats: $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$, in 1200 Thln. Essigsäure von 30 Proc., mit dem 3fachen Volum Wasser und giesst diese klare Mischung in einem dünnen Strahl, unter stetem Umrühren, in 2500 Thle. Natronlauge von 15 Proc., welche zuvor mit dem 4fachen Volum kalten Wassers verdünnt sind. Nach dem Absetzen werde die alkalische Flüssigkeit von dem Niederschlag durch Abgiessen getrennt, letzterer zunächst durch Decantiren und schliesslich auf dem Filter oder Colatorium so lange mit Wasser ausgewaschen, bis in dem Filtrat durch Schwefelsäure und Eisenvitriollösung keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist. Das so erhaltene Wismuthhydroxyd werde im feuchten Zustand hierauf in eine Porcellanschale gebracht, mit 122 Thln. Benzoësäure versetzt und dies Gemisch bei mässiger Wärme so lange digerirt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Das gebildete Wismuthbenzoat werde alsdann gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet.

Um aus officinellem Basisch-Wismuthnitrat das für obigen Zweck erforderliche Wismuthhydroxyd darzustellen, löse man davon 290 Thle. (entsprechend 484 Thln. $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$) unter Erwärmen in möglichst wenig Salpetersäure, verdünne die erkaltete Lösung mit Wasser und giesse die noch vollständig klare Lösung in überschüssige verdünnte Natronlauge.

Das Wismuthbenzoat bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser fast unlösliches Pulver, dessen Zusammensetzung keine ganz constante ist. Ueber die Prüfung desselben siehe Wismuthsalicylat.

Kaliumbenzoat: $C^6H^5—CO.OK + 3H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in weisslichen, an der Luft verwitternden Blättchen aus.

Natriumbenzoat: $C^6H^5—CO.ONa + H^2O$.

Moleculargewicht: 162.

(In 100 Theilen, $C^{14}H^{10}O^3$: 69,75; Na^2O: 19,14; H^2O: 11,11.)

Syn.: *Natrium benzoïcum.*

Darstellung. In eine bis annähernd zum Sieden erhitzte Lösung von 10 Thln. reinen krystallisirten Natriumcarbonats in 30 Thln. Wasser trage man allmälig so viel reiner Benzoësäure ein, dass die Flüssigkeit neutral reagirt (8,6 Thle.):

$$\underbrace{[Na^2CO^3 + 10H^2O]}_{286} + \underbrace{2[C^6H^5—CO.OH]}_{244}$$

$$= \underbrace{2[C^6H^5—CO.ONa + H^2O]}_{324} + CO^2 + 9H^2O.$$

Die filtrirte Lösung werde hierauf auf die Hälfte ihres Volums eingedampft und sodann über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die

allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Wird die Lösung des Natriumbenzoats im Wasserbad direct zur Trockne eingedampft, so resultirt das Salz im wasserfreien Zustand. 10 Thle. Benzoësäure liefern theoretisch 13,3 Thle. [C^6H^5—CO.ONa + H^2O], bezüglich 11,8 Thle. C^6H^5—CO.ONa.

Eigenschaften. Das Natriumbenzoat bildet kleine, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es leicht, in Alkohol dagegen schwerer (1 : 13) löslich.

Das benzoësaure Natrium findet als vermeintliches Heilmittel der Gicht und der Tuberculose beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die *Pharm. germ. Ed. II* lässt das Natriumbenzoat im wasserfreien Zustand anwenden. Es löse sich in Wasser mit neutraler Reaction. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Chlorbaryum nicht verändert. Silbernitrat trübe die mit dem gleichen Volum Alkohol versetzte und dann mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung nur opalisirend. Die wässerige Lösung (1 : 5), mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumpermanganat versetzt, entwickele beim Erwärmen keinen Geruch nach Bittermandelöl: Zimmtsäure —.

Lithiumbenzoat: C^6H^5—CO.OLi + H^2O (*Lithium benzoïcum*), wird entsprechend dem Natriumbenzoat bereitet. Es bildet farblose, glänzende Blättchen oder ein weisses, krystallinisches Pulver. In Wasser ist es leicht löslich (1 : $3^1/_2$), weniger leicht in Alkohol (1 : 10).

Das Lithiumbenzoat findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Ammoniumbenzoat: C^6H^5—CO.ONH^4, wird erhalten durch Eindampfen einer Lösung von Benzoësäure in wässeriger Ammoniakflüssigkeit, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniak. Es bildet farblose, tafelförmige, in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol lösliche Krystalle, welche bei der Aufbewahrung oder beim Verdampfen ihrer Lösung unter Abgabe von Ammoniak in die des übersauren Salzes, [C^6H^5—CO.ONH^4 + C^6H^5—CO.OH], übergehen. Beim Erhitzen für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid geht das trockene Ammoniumbenzoat in Benzonitril: C^6H^5—CN, eine farblose, bittermandelölartig riechende, bei 191° C. siedende Flüssigkeit über.

Als *Liquor ammonii benzoïci* findet eine 15procentige Ammoniumbenzoatlösung beschränkte arzneiliche Anwendung. Zu ihrer Darstellung löse man 122 Thle. Benzoësäure in 170 Thln. 10procentigen Salmiakgeistes und verdünne die neutrale Lösung auf 926 Thle.

Calciumbenzoat: (C^6H^5—CO.O)^{2}Ca + 3H^2O, krystallisirt in büschelförmig vereinigten rhombischen Nadeln, welche sich in 29 Thln. Wasser von 15° C. lösen.

Baryumbenzoat: (C^6H^5—CO.O)^{2}Ba + 2H^2O, krystallisirt in Nadeln oder Tafeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind.

Bleibenzoat: (C^6H^5—CO.O)^{2}Pb + H^2O, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Magnesiumbenzoat: (C^6H^5—CO.O)^{2}Mg + 3H^2O, wird beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung als weisse, krystallinische Masse erhalten; Zinkbenzoat: (C^6H^5—CO.O)^{2}Zn, resultirt unter den gleichen Bedingungen in farblosen Prismen oder Blättern, die in kaltem Wasser leichter löslich sind als in heissem. Cadmiumbenzoat: (C^6H^5—CO.O)^{2}Cd + 2H^2O, bildet glänzende, nadelförmige Krystalle, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Aluminiumbenzoat: $Al^2\left\{\begin{matrix}(O.C^7H^5O)^3\\(OH)^3\end{matrix}\right.$, bildet weisse, zu dendritischen Formen vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Eisenoxydbenzoat scheidet sich als ein voluminöser, röthlichgelber Niederschlag aus, bei Zusatz von Eisenchloridlösung zu der Lösung eines Alkalibenzoats. Zur Darstellung desselben neutralisire man 10 Thle. Benzoësäure genau mit Ammoniakflüssigkeit (circa 14 Thln. von 10 Proc. NH^3), verdünne die Lösung mit der 20fachen Menge Wasser und füge alsdann unter Umrühren die Lösung von 15,3 Thln. möglichst neutralen *Liquor ferri sesquichlorati* vom specif. Gewicht 1,280 bis 1,282 in 500 Thln. Wasser zu. Der gebildete voluminöse Niederschlag ist durch Decantiren auszuwaschen und nach dem Coliren und Pressen bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Das Eisenoxydbenzoat bildet ein gelbrothes, in Wasser unlösliches, amorphes Pulver. Freie Mineralsäuren zersetzen dasselbe unter Abscheidung von Benzoësäure, ätzende Alkalien unter Abscheidung von Eisenhydroxyd.

Das Eisenoxydbenzoat dient zur Darstellung von Eisenleberthran.

Manganbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Mn + 4H^2O$, bildet säulenförmige, in Wasser 1 : 16 lösliche Krystalle.

Kupferbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Cu + 2H^2O$, ist ein hellblaues Pulver, welches wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Quecksilberoxydulbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Hg^2$, und Quecksilberoxydbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Hg + H^2O$, entstehen als weisse, krystallinische, in kaltem Wasser fast unlösliche Niederschläge beim Vermischen der Lösung eines Alkalibenzoats mit der der entsprechenden Quecksilbernitrate. Das Quecksilberoxydbenzoat lässt sich auch durch Erwärmen äquivalenter Mengen frisch gefällten gelben Quecksilberoxyds und Benzoësäure mit Wasser darstellen; nöthigenfalls kann die hierbei resultirende gelblich-weisse Masse durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser noch gereinigt werden.

Silberbenzoat: $C^6H^5—CO.OAg$, wird durch Fällung als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, der in viel kochendem Wasser löslich ist.

Die Aether der Benzoësäure werden, wie die der meisten aromatischen Säuren, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte Lösung der Benzoësäure in dem betreffenden Alkohol (vergl. S. 576). Sie bilden meist aromatisch riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten. Der Benzoësäure-Methyläther: $C^6H^5—CO.OCH^3$, welcher unter der Bezeichnung *Oleum Niobe* zu Parfümeriezwecken verwendet wird, siedet bei 199° C.; der Benzoësäure-Aethyläther: $C^6H^5—CO.OC^2H^5$, bei 213° C.

Der Benzoësäure-Phenyläther: $C^6H^5—CO.OC^6H^5$, durch Einwirkung von Phenol auf Benzoylchlorid und durch Destillation von Kupferbenzoat darstellbar, bildet monokline, bei 68 bis 69° C. schmelzende Prismen.

Benzoësäure-Parakresoläther: $C^6H^5.CO.OC^6H^4.CH^3$, Benzoyl-Parakresol, bildet farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol von 95 Proc. 1 : 25 lösliche, bei 70 bis 71° C. schmelzende Krystalle. Zur Darstellung dieses Antisepticums schüttelt man Para-Kresol in alkalischer Lösung mit einer äquivalenten Menge von Benzoylchlorid, und krystallisirt die hierbei ausgeschiedene Verbindung, nach dem Auswaschen mit Wasser, aus heissem Alkohol um.

Benzoësäure-Benzyläther: $C^6H^5—CO.OC^7H^7$, findet sich in der Benzoë, im Peru- und Tolubalsam. Er bildet farblose Krystallblätter, die bei 20° C. schmelzen; geschmolzen, erstarrt er nur schwierig wieder. Er siedet bei 323 bis 324° C.

Durch wässeriges oder alkoholisches Ammoniak werden die Aether der Benzoësäure langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100°, in Benzamid: $C^6H^5—CO.NH^2$, verwandelt. Letzteres bildet farblose, geruchlose, tafelförmige Krystalle, die bei 128° C. schmelzen.

Anhydrosulfaminbenzoësäure: $C^6H^4\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}>NH$.

Benzoësäuresulfimid, Saccharin.

Unter obigen Bezeichnungen, besonders unter dem Namen „Saccharin“ wird ein durch seinen ungemein süssen Geschmack ausgezeichnetes Präparat von Fahlberg und List, sowie von Heyden Nachfolger technisch dargestellt und als Ersatz des Zuckers in den Handel gebracht.

Darstellung. Toluol wird zunächst durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° C. in ein Gemisch von Ortho- und Paratoluolsulfosäure: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^3H\end{cases}$, verwandelt, letzteres mittelst Calciumcarbonat gesättigt und die erzielten Calciumsalze dann durch Natriumcarbonat in die Natriumsalze übergeführt. Die trockenen Natriumsalze werden hierauf mit PCl^3 gemischt, über das Gemisch, unter Umrühren, Chlor geleitet, das gebildete $POCl^3$ abdestillirt und das Gemisch der erzeugten Toluolsulfochloride: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^2Cl\end{cases}$, stark abgekühlt. Hierbei krystallisirt die Paraverbindung aus, wogegen die Orthoverbindung flüssig bleibt und durch Ausschleudern getrennt werden kann. Dieses flüssige Ortho-Toluolsulfochlorid wird alsdann durch Ueberleiten von Ammoniak oder durch Mischen mit Ammoniumcarbonat in Ortho-Toluolsulfamid: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^2.NH^2\end{cases}$, übergeführt, hierauf mit Wasser ausgewaschen und in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu ortho-sulfaminbenzoësaurem Kalium: $C^6H^4\begin{cases}CO.OK\\SO^2.NH^2\end{cases}$, oxydirt. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes scheidet Salzsäure die freie Ortho-Sulfaminbenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\SO^2.NH^2\end{cases}$ (1, 2), aus, welche jedoch sofort, unter Wasserabspaltung, in ihr Anhydrid, das sogenannte Saccharin, übergeht.

Eigenschaften. Das reine Saccharin bildet kleine, weisse Krystalle oder ein weisses, fast geruchloses, krystallinisches, beim Erhitzen schwach bittermandelölartig riechendes Pulver von ungemein süssem Geschmack. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 400 Thln. Wasser mit schwach saurer Reaction, in siedendem Wasser (1 : 30), in Alkohol (1 : 30) und in Aether (1 : 100) ist es leichter löslich. Sein Geschmack ist 500 mal süsser als der des Rohrzuckers. Mit Basen liefert das Saccharin Salze der Sulfaminbenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\SO^2.NH^2\end{cases}$. Die Verbindungen mit Chinin, Morphin und anderen Alkaloiden zeigen nur einen geringen bitteren Geschmack. Das Saccharin schmilzt bei 223,5° C.

Wird das Saccharin in einer hinreichenden Menge Kalilauge von 25 bis 30 Proc. gelöst und hierauf Brom bis zur Gelbfärbung zugesetzt, so tritt allmälig gelbe, breiige Abscheidung eines Bromsubstitutionsproducts ein. Mit wenig Resorcin und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zeigt das Saccharin zunächst eine gelbrothe, dann eine dunkelgrüne Färbung. Löst man die Masse nach dem Erkalten in Wasser und übersättigt die Lösung mit Natron-

lauge, so macht sich eine intensiv grüne Fluorescenz bemerkbar (nach Börnstein noch mit 0,0019 g Saccharin).

Nachweis des Saccharins im Zucker, in Syrupen, im Wein etc. Dem Zucker kann das Saccharin durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Nach dem Verdunsten des Aethers kennzeichnet sich das Saccharin in dem Verdunstungsrückstand in erster Linie durch den süssen Geschmack. Alkalisch reagirende Zucker sind zuvor mit Phosphorsäure anzusäuern.

Zum Nachweis des Saccharins im Wein schüttelt man davon 100 ccm, nach dem starken Ansäuern, dreimal mit je 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Theilen Aether und Petroleumäther aus, verdunstet die geklärten Auszüge bei mässiger Wärme und prüft zunächst den Rückstand auf den süssen Geschmack. Hierauf nehme man den Rückstand mit etwas schwefelsäurefreier Natronlauge auf, verdampfe zur Trockne, erhitze den Rückstand eine halbe Stunde lang in einer Silber- oder Porcellanschale auf 250° C. und weise dann hierin das gebildete Natriumsulfat und Natriumsalicylat (s. S. 995) nach. C. Schmitt konnte auf diese Weise noch 0,005 Proc. Saccharin und weniger nachweisen. Der zu prüfende Wein muss natürlich an sich frei von Salicylsäure sein.

Bei dem Nachweis des Saccharins im Bier, ist das auszuschüttelnde Bier (etwa 500 ccm), zur Abscheidung der Hopfenbestandtheile, zuvor mit etwas Kupfernitrat zu versetzen (E. Spoeth).

Prüfung des Saccharins. Das Saccharin besitze rein weisse Farbe, sei fast geruchlos und beim Erhitzen bis auf einen Rückstand von höchstens 0,5 Proc. flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure bräune dasselbe nicht. Die heiss bereitete wässerige Lösung werde durch Eisenchlorid weder gefällt, noch violett gefärbt: Benzoësäure, Salicylsäure. Der Geschmack sei ein rein süsser; noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 deutlich wahrnehmbar. Mit Magnesiamilch im Ueberschuss erwärmt, entwickle das Saccharin kein Ammoniak.

Der Schmelzpunkt des zuvor über Schwefelsäure getrockneten Saccharins liege möglichst scharf bei 223,5° C.; nach dem Schmelzen erstarre es zu einer rein weissen Masse. Die französischen Saccharine von Gilliard, Monnet und Cartier in Lyon zeigen genanntes Verhalten, während die jetzt (März 1895) käuflichen deutschen Präparate bei 215 bis 222° C. schmelzen und zu einer gelblich gefärbten Masse erstarren.

Die Hauptverunreinigung des käuflichen Saccharins bildet die nicht süss, sondern sauer schmeckende, bei 280 bis 283° C. schmelzende Para-Sulfaminbenzoësäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\SO^2.NH^2\end{matrix}\right.$ (1, 4), welche in den „500 Mal süssenden" Saccharinen nur in Spuren, in den „300 Mal süssenden" in einer Menge von 30 und mehr Procent enthalten ist.

Zur Bestimmung des Ortho-Benzoësäuresulfimids (des wirklichen Saccharins) in dem käuflichen Saccharin, erhitze man nach R. Hefelmann 10 g getrockneten Saccharins mit 100 ccm Schwefelsäure von 70 bis 73 Proc. H^2SO^4 3 bis 4 Stunden lang, unter öfterem Umschwenken, im lebhaft kochenden Wasserbade. Der mit Saccharin und Schwefelsäure beschickte Kolben ist in das Wasserbad einzusenken. Die Ueberführung des Saccharins in Sulfobenzoësäure und Ammoniumsulfat ist beendet, wenn ein herausgenommener Tropfen der Mischung, nach starker Verdünnung mit Wasser, nicht mehr süss schmeckt. Die Para-Sulfaminbenzoësäure wird hierbei nicht verändert. Ist das Saccharin zersetzt, so lässt man erkalten und verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser. Chemisch reines Saccharin scheidet

dann selbst nach wochenlangem Stehen nichts aus, wogegen Para-Sulfaminbenzoësäure enthaltendes, nach 12stündigem Stehen oder bei sehr kleinen Mengen nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen, alle Para-Sulfaminbenzoësäure krystallinisch ausscheidet. Der Zusatz einer Spur von Para-Sulfaminbenzoësäure beschleunigt die Ausscheidung.

Die ausgeschiedene Para-Sulfaminbenzoësäure werde auf einem Asbestfilter oder in einem Gooch'schen Tiegel (s. S. 834) gesammelt, mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Das Filtrat von der Para-Sulfaminbenzoësäure werde mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt und alsdann in 50 ccm dieser Flüssigkeit (= 1 g Saccharin), durch Destillation mit Magnesiamilch im Ueberschuss, die Menge des Ammoniaks maassanalytisch bestimmt (vergl. S. 14). Man lege hierbei 100 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure vor und titrire den Ueberschuss mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Lackmus- oder Rosolsäurelösung als Indicator, zurück. 1 ccm zur Sättigung gebrauchter $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,0183 g $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}\right\}>NH$.

Als leicht lösliches Saccharin findet das ebenfalls intensiv süss schmeckende (450fach süssende) Natriumsalz der Ortho-Sulfaminbenzoësäure Verwendung.

Methylsaccharin: $C^6H^3(CH^3)\left\{\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}\right\}>NH$, krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden, bei 246° C. schmelzenden Prismen, die sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Es schmeckt ebenso süss, wie das Saccharin.

Hippursäure: $C^9H^9NO^3$ oder $CH^2<\begin{matrix}NH.C^7H^5O\\CO.OH\end{matrix}$.

(Benzoylglycocoll.)

Die Hippursäure findet sich als normaler Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser. Auch im Harn des Menschen ist sie enthalten, namentlich bei Pflanzenkost und nach dem Genuss von Benzoësäure, Zimmtsäure, Chinasäure und anderen aromatischen Substanzen. Sie ist ferner gefunden worden im Guano und in den Excrementen der Raupen, Schmetterlinge und Motten. Künstlich wird sie, neben anderen Verbindungen, erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollsilber:

$$CH^2<\begin{matrix}NHAg\\CO.OH\end{matrix} + C^6H^5-COCl = AgCl + CH^2<\begin{matrix}NH.CO-C^6H^5\\CO.OH\end{matrix},$$

sowie durch Erhitzen von Benzoësäureanhydrid und Glycocoll und von Benzamid mit Monochloressigsäure.

Zur Darstellung der Hippursäure dampft man den frischen Harn von Kühen oder Pferden, entweder für sich oder nach Zusatz von etwas Kalkmilch, auf $^1/_4$ bis $^1/_6$ des ursprünglichen Volums ein und versetzt die Flüssigkeit nach dem Absetzen mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction. Die nach 12 bis 24 Stunden abgeschiedene rohe Säure wird alsdann gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst, mit Chlorwasser digerirt und schliesslich durch Umkrystallisation gereinigt. Auch durch Auflösen der rohen Säure in verdünnter siedender Natronlauge und Zufügen von übermangansaurer Kaliumlösung, bis in einer filtrirten Probe durch Salzsäure weisse Hippursäure gefällt wird, kann letztere von Farb- und Riechstoffen befreit werden.

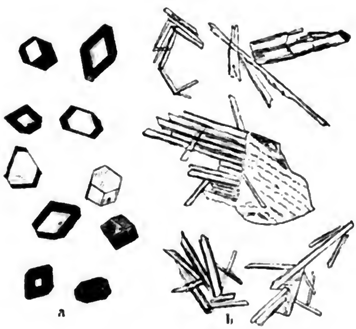
Synthetisch wird die Hippursäure am leichtesten erhalten, indem man Glycocoll in wenig Wasser löst, der Lösung einige Tropfen Natronlauge zusetzt und dann dieselbe mit Benzoylchlorid, welches allmälig im Ueberschuss zugesetzt wird, schüttelt. Das Gemisch wird hierauf mit Natronlauge alkalisch gemacht, die gebildete Hippursäure durch Salzsäure ausgeschieden und nach dem Trocknen durch Ausziehen mit Aether von Benzoësäure befreit.

Die Hippursäure bildet farblose, glänzende, rhombische Prismen, welche schwer in kaltem (1 : 600), leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie schmilzt bei 188° C.; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie in Benzoësäure, Blausäure und Benzonitril. Beim Kochen mit Säuren oder ätzenden Alkalien, sowie durch Einwirkung von Fermenten zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll (vergl. S. 972). Salpetrige Säure verwandelt sie unter Stickstoffentwickelung in Benzoglycolsäure: $CH^2{<}^{O\,.\,C^7H^5O}_{CO\,.\,OH}$, die in farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslichen Prismen krystallisirt.

Durch Oxydation mit PbO^2 und verdünnter Schwefelsäure wird die Hippursäure in Methenyldibenzamid: $CH^2(NH\,.\,CO\,.\,C^6H^5)^2$, Hipparaffin, übergeführt: farblose, in Wasser unlösliche, in siedendem Alkohol lösliche, bei 220,5° C. schmelzende Krystalle.

Erkennung der Hippursäure im Harn. Ist der Harn reich an Hippursäure, so scheidet sie sich meist in Krystallen aus, nachdem derselbe auf ein kleines Volum eingedampft und mit Salzsäure angesäuert ist. Von etwa mit ausgeschiedener Harnsäure ist die Hippursäure leicht durch heisses Wasser oder durch Alkohol zu trennen. Zum Nachweis von sehr kleinen Mengen von Hippursäure dampfe man 500 bis 1000 ccm Harn zum Syrup ein, extrahire letzteren, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Alkohol, neutralisire die Auszüge (*A*) mit Natronlauge, verjage den Alkohol und unterwerfe den Rückstand mit etwas concentrirter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte der Destillation. Die Gegenwart von Hippursäure macht sich durch ein Sublimat von Benzoësäure in dem Retortenhals oder in der Vorlage bemerkbar.

Fig. 91.



Hippursäure.
a 120fache Vergr. b 250fache Vergr.

Der Nachweis der Hippursäure kann auch in obigem Alkoholauszug (*A*) derartig realisirt werden, dass man denselben, nach dem Alkalischmachen, eindampft und die zurückbleibende syrupöse Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Oxalsäure zur Trockne verdampft. Die trockene Masse extrahire man alsdann wiederholt mit Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, verdunste hierauf die Auszüge, erwärme den Rückstand zur Entfernung der Oxalsäure mit etwas Kalkmilch und filtrire. Aus dem auf ein sehr kleines Volum ein-

gedampften Filtrate scheidet sich dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Hippursäure allmälig in Krystallen ab.

Die in letzterer Weise ausgeschiedenen Krystalle (Fig. 91 b a. v. S.) erscheinen unter dem Mikroskop in Gestalt von prismatischen Nadeln.

Erkaltet eine heiss gesättigte Lösung der Hippursäure rasch, so bildet sie mikroskopische Nadeln, wogegen sie sich beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnten, kalt gesättigten Lösung in regelmässigen, wohl ausgebildeten vierseitigen Prismen, die an den Enden von zwei oder vier Flächen begrenzt sind, abscheidet (Fig. 91 a. v. S.). Einzelne Krystalle ähneln bisweilen denen des Ammonium-Magnesiumphosphats (s. S. 768).

Hippursaure Salze, Hippurate. Die Hippursäure ist eine starke einbasische Säure, deren Salze meist in Wasser, viele davon auch in Alkohol löslich sind. Sie werden dargestellt durch Neutralisation der Hippursäure mit den betreffenden Hydroxyden oder Carbonaten.

Das Ammoniumhippurat: $C^9H^8NO^3, NH^4$, verliert beim Eindampfen seiner Lösung Ammoniak und geht in ein übersaures Salz über; Natriumhippurat: $C^9H^8NaNO^3$, bildet kleine farblose Krystalle, die leicht in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol löslich sind (gegen Nierenleiden empfohlen); das Kaliumhippurat: $C^9H^8KNO^3 + H^2O$, ähnelt dem Natriumsalz; Calciumhippurat: $(C^9H^8NO^3)^2Ca + 3H^2O$, krystallisirt in rhombischen Prismen, die in 18 Thln. kalten und in 6 Thln. siedenden Wassers löslich sind; Magnesiumhippurat: $(C^9H^8NO^3)^2Mg + 5H^2O$, bildet farblose Krystallwarzen. Zinkhippurat: $(C^9H^8NO^3)^2Zn + 5H^2O$, und Kupferhippurat: $(C^9H^8NO^3)^2Cu + 3H^2O$, sind in Wasser schwer löslich, in siedendem Alkohol leicht löslich.

Säuren der Formel $C^7H^7{-}CO.OH$ sind in vier Isomeren bekannt: Ortho-, Meta-, Paratoluylsäure: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$ 1, 2; 1, 3; 1, 4 (Methylbenzoësäuren), und Phenylessigsäure: $C^6H^5.CH^2{-}CO.OH$.

1. Die Toluylsäuren: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$, Methylbenzoësäuren, entstehen bei der Oxydation der entsprechenden Xylole: $C^6H^4(CH^3)^2$, mit verdünnter Salpetersäure. Zur Darstellung der Toluylsäuren können auch die drei isomeren Toluidine dienen, indem man sie in Nitrile: $C^6H^4(CH^3).CN$, überführt und letztere mit Schwefelsäure von 75 Proc. kocht. Die Toluidine werden zu diesem Zweck in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Zusatz von Alkalinitrit in Diazoverbindungen verwandelt, diese Lösung in eine auf 90° C. erwärmte Lösung von Kaliumkupfercyanür eingetragen und die Mischung dann noch einige Minuten lang gekocht. Die Toluylsäuren bilden farblose Nadeln. Bei weiterer Oxydation gehen sie in Phtalsäuren: $C^6H^4(CO.OH)^2$, über. Die Orthosäure schmilzt bei 102° C.; die Metasäure bei 110° C. und die Parasäure bei 180° C.

2. Die Phenylessigsäure: $C^6H^5.CH^2{-}CO.OH$ (Alpha-Toluylsäure), entsteht bei der Fäulniss von Eiweisskörpern; beim Kochen von Benzylcyanid: $C^6H^5.CH^2{-}CN$ (Phenylacetonitril), mit Kalilauge, oder besser mit 3 Thln. eines Gemisches aus 3 Vol. H^2SO^4 und 2 Vol. H^2O; durch Erhitzen von Mandelsäure: $C^6H^5.CH(OH){-}CO.OH$, mit Jodwasserstoff; durch Kochen von Vulpinsäure mit Barythydrat; durch Schmelzen von Atropasäure mit Kalihydrat etc. Sie krystallisirt in glänzenden, der Benzoësäure sehr ähnlichen

Blättchen, die bei 76,5° C. schmelzen. Sie siedet bei 262° C. Bei der Oxydation liefert sie Benzoësäure.

Phenacetursäure: $C^6H^5—CH^2—CO.NH—CH^2—CO.OH$, Phenylacetylglycocoll, findet sich normal im Pferdeharn. Farblose, bei 143° C. schmelzende, in Wasser schwer lösliche Krystallblätter.

Das oben erwähnte Benzylcyanid: $C^6H^5.CH^2—CN$, findet sich als eine ölige, bei 226° C. siedende Flüssigkeit im ätherischen Oel der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) und der Gartenkresse (*Lepidium sativum*). Künstlich wird es erhalten durch Kochen von Benzylchlorid: $C^6H^5—CH^2Cl$, mit Cyankalium und Alkohol.

Säuren der Formel $C^8H^9—CO.OH$ sind in zahlreichen Isomeren bekannt:

1. Dimethylbenzoësäuren: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\CO.OH\end{cases}$ (Mesitylensäure, Xylylsäure und Paraxylylsäure), entstehen bei der Oxydation der Trimethylbenzole: $C^6H^3(CH^3)^3$, mit verdünnter Salpetersäure; Mesitylen liefert dabei die Mesitylensäure (Schmelzpunkt 166° C.), Pseudocumol dagegen gleichzeitig die Xylylsäure (Schmelzpunkt 126° C.) und die Paraxylylsäure (Schmelzpunkt 163° C.).

2. Methyl-Phenylessigsäuren: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2—CO.OH\end{cases}$ (α-Xylylsäuren), werden aus den drei isomeren Tolylcyaniden: $C^6H^4(CH^3)CH^2—CN$, durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Die Tolylcyanide entstehen durch Einwirkung von Cyankalium auf die Xylylbromide: $C^6H^4(CH^3)CH^2Br$. Die Orthosäure schmilzt bei 89° C., die Metasäure bei 61° C., die Parasäure bei 91° C.

3. Aethylbenzoësäuren: $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\CO.OH\end{cases}$, entstehen bei der Oxydation der Diäthylbenzole. Die Orthosäure schmilzt bei 62° C., die Parasäure bei 112° C.

4. Phenylpropionsäuren: $C^6H^5.C^2H^4—CO.OH$ (Hydrozimmtsäure und Hydroatropasäure). Die Hydrozimmtsäure: $C^6H^5.CH^2.CH^2—CO.OH$ (β-Phenylpropionsäure), entsteht bei der Fäulniss von Eiweiss, sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam oder von Jodwasserstoff auf Zimmtsäure. Sie bildet feine, bei 48,5° C. schmelzende Nadeln. Das Nitril derselben, das Phenylpropionitril: $C^6H^5.CH^2.CH^2—CN$, findet sich als eine bei 261° C. siedende Flüssigkeit in dem ätherischen Oel der Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*). Das Phenyläthylsenföl: $C^6H^5.CH^2—CH^2—NCS$, bildet den wesentlichen Bestandtheil des ätherischen Oels der Wurzel von *Reseda odorata*; rettigartig riechendes, nicht ohne Zersetzung destillirbares Liquidum von 1,067 specif. Gewicht bei 15° C. Phenylamidopropionsäure: $C^6H^5.CH^2—CH(NH^2)—CO.OH$, ist in den Kürbiskeimlingen enthalten. Sie entsteht beim Kochen der pflanzlichen Eiweissstoffe mit Salzsäure und Zinnchlorür. Weisse, schwer lösliche Blättchen.

Die Hydroatropasäure: $C^6H^5.CH{<}^{CH^3}_{CO.OH}$ (α-Phenylpropionsäure), entsteht als ein dickes, bei 265° C. siedendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Atropasäure.

Von den Säuren der Formel: $C^9H^{11}—CO.OH$, sind zahlreiche Isomere bekannt, z. B.: die Durylsäure: $C^6H^2(CH^3)^3CO.OH$ (Trimethylbenzoësäure), bei der Oxydation des Durols: $C^6H^2(CH^3)^4$, entstehend (Schmelzpunkt 150° C.), und die Cuminsäure: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CO.OH\end{cases}$ (1, 4-Isopropylbenzoësäure).

Letztere findet sich im Harn nach dem Genuss von Cymol. Sie entsteht bei der Oxydation des Cuminols (s. S. 960). Sie krystallisirt in Nadeln oder Prismen, die bei 116°C. schmelzen. Mit Chromsäure oxydirt liefert sie Terephtalsäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, mit Aetzkalk destillirt Cumol: $C^6H^5 . C^3H^7$.

II. Zweibasische Säuren.

$C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^3(CH^3)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Phtalsäuren	Uvitinsäuren Xylidinsäuren	Cumidinsäure [Phenylbernsteinsäure Benzylmalonsäure.]

Wie bereits S. 876 erwähnt, sind die drei isomeren Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, die Ortho-, Iso- und Terephtalsäure, von besonderer Wichtigkeit für die Ermittelung der Constitution zweifach substituirter Benzolderivate.

Orthophtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$ (1, 2) (Phtalsäure), entsteht bei der Oxydation des Naphtalins und mehrerer Abkömmlinge desselben, sowie des Alizarins und Purpurins mittelst Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation des Orthoxylols und in geringer Menge auch bei der Oxydation des Benzols und der Benzoësäure mittelst Braunstein und Schwefelsäure. Sie krystallisirt in farblosen, glänzenden, über 200°C. schmelzenden Prismen oder Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Bei stärkerem Erhitzen geht sie unter Abspaltung von Wasser in das in langen, glänzenden, bei 127 bis 128° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Phtalsäureanhydrid: $C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$, über. PCl^5 führt das Phtalsäureanhydrid in das bei 270°C. siedende Phtalylchlorid: $C^6H^4\begin{cases}CCl^2\\CO\end{cases}>O$, trockenes Ammoniak in Phtalimid: $C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>NH$ oder $C^6H^4\begin{cases}CO\text{—}\\C(NH)\end{cases}>O$ (sechsseitige, bei 238° schmelzende Säulen), über.

Natriumamalgam verwandelt die Phtalsäure, je nach den Versuchsbedingungen, in Dihydrophtalsäure: $C^6H^6(CO.OH)^2$, Tetrahydrophtalsäure: $C^6H^8(CO.OH)^2$, und Hexahydrophtalsäure: $C^6H^{10}(CO.OH)^2$. Diese hydrirten Phtalsäuren existiren in mehreren Isomeren, deren Isomerie einestheils bedingt wird durch die Stellung der doppelten Bindung am Benzolkern, anderentheils durch die räumliche Lagerung der Carboxylgruppen (vergl S. 58).

Die Phtalsäure diente früher zur Darstellung der Benzoësäure (s. S. 972); in der Farbentechnik findet sie besonders Verwendung zur Herstellung der Phtaleïne.

Die technische Gewinnung der Phtalsäure geschieht derartig, dass man das auf 80° C. erwärmte Naphtalin: $C^{10}H^8$, durch Einwirkung von Chlor zunächst in Tetrachlornaphtalin: $C^{10}H^8Cl^4$, verwandelt und letzteres alsdann durch sechs- bis achtstündiges Kochen mit 10 Thln. Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht in Phtalsäure überführt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wird die schliesslich resultirende Masse durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Soll das Naphtalin direct in Phtalsäure verwandelt werden, so ist dasselbe (1 Mol.) mit Kaliumdichromat (3 Mol.) und Schwefelsäure (12 Mol.) der Oxydation zu unterwerfen.

Isophtalsäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$ (1, 3), wird erhalten durch Oxydation von Isoxylol und Metatoluylsäure mittelst Chromsäure, sowie durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure. Sie krystallisirt in feinen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in heissem Wasser schwer löslichen Nadeln, die über 300° C. schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

Terephtalsäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$ (1, 4), entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure, sowie bei der Oxydation von Paraxylol, Paratoluylsäure und anderen der Parareihe angehörenden Disubstitutionsproducten des Benzols mittelst Chromsäure. Sie bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches weisses Pulver. Beim Erhitzen sublimirt sie, ohne vorher zu schmelzen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam lässt sich die Terephtalsäure, ebenso wie die Orthophtalsäure, leicht in Hydroterephtalsäuren verwandeln.

Zu den Säuren der Formel $C^6H^3(CH^3)\left\{\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$ gehören:

1. Die Uvitinsäure oder Mesidinsäure (1, 3, 5). Dieselbe wird erhalten bei der Oxydation des Mesitylens mittelst Salpetersäure (neben Mesitylensäure s. S. 985), sowie beim Kochen von Brenzweinsäure mit Barythydrat. Sie bildet feine, bei 287° C. schmelzende Nadeln.

Die Isouvitinsäure, welche neben Brenzweinsäure, Essigsäure und Phloroglucin beim Schmelzen von Gummigutti und Kalihydrat entsteht, ist als Phenyl-Essigcarbonsäure: $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2\text{—}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}$ (1, 2), anzusprechen. Prismen, die unter Wasserabspaltung gegen 175° C. schmelzen.

2. Die Xylidinsäure (1, 3, 4), die bei der Oxydation von Pseudocumol mittelst Salpetersäure entsteht (neben Xylylsäure, s. S. 985). Sie schmilzt bei 282° C.

Zu den Säuren der Formel $C^8H^8(CO\,.\,OH)^2$ gehören:

Cumidinsäure: $C^6H^2(CH^3)^2\left\{\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$, entsteht durch Oxydation von Durol und Durylsäure mit Salpetersäure. Sie sublimirt in Tafeln, ohne vorher zu schmelzen.

Phenylbernsteinsäure: $C^6H^5\text{—}CH<\begin{matrix}CO\,.\,OH\\CH^2\text{—}CO\,.\,OH\end{matrix}$, durch Einwirkung von Phenylchloressigäther auf Natriumacetessigäther darstellbar, bildet kleine, in heissem Wasser leicht lösliche, bei 167° C. schmelzende Krystalle. Benzylmalonsäure: $C^6H^5\text{—}CH^2\text{—}CH(CO\,.\,OH)^2$, Phenylisobernsteinsäure, aus Benzylchlorid und Natriummalonsäureäther darstellbar, schmilzt bei 117° C.

III. Dreibasische Säuren.

$$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO\,.\,OH & \text{Trimesinsäure (1, 3, 5)}\\CO\,.\,OH & \text{Hemimellithsäure (1, 2, 3)}\\CO\,.\,OH & \text{Trimellithsäure (1, 2, 4).}\end{matrix}\right.$$

Trimesinsäure entsteht beim Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin, bei der Oxydation von Mesitylensäure und von Uvitinsäure mittelst Chromsäure, sowie durch Polymerisation der Propargylsäure im Licht (siehe S. 872). Sie bildet Prismen, die gegen 300° C. schmelzen und unzersetzt sublimiren. Hemimellithsäure wird beim Erhitzen von Hydromellophansäure mit Schwefelsäure gebildet. Sie schmilzt bei 185° C. Trimellithsäure entsteht

beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure: $C^6H^6(CO.OH)^4$, mit Schwefelsäure, durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat, sowie durch Oxydation des Colophoniums mittelst Salpetersäure (neben Isophtalsäure). Sie bildet in Wasser leicht lösliche, bei 216° C. schmelzende Warzen.

IV. Vierbasische Säuren.

$C^6H^2(CO.OH)^4$: Pyromellithsäure; Prehnitsäure; Mellophansäure.

Pyromellithsäure (1, 2, 4, 5) entsteht bei vorsichtiger Destillation der Mellithsäure. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Prismen, die bei 264° C. schmelzen. Prehnitsäure (1, 2, 3, 4) wird neben Mellophansäure (1, 2, 3, 5) gebildet beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure. Sie schmelzen gegen 238° C.

V. Sechsbasische Säuren.

Mellithsäure: $C^6(CO.OH)^6$ (Honigsteinsäure), findet sich als Aluminiumsalz in dem in einigen Braunkohlenlagern vorkommenden Honigstein: $C^6(CO.O)^6Al^2 + 18H^2O$, welcher in gelben Quadratoctaëdern krystallisirt. Sie entsteht durch Oxydation von Kohle mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, ferner bei Anwendung von Kohle als positiver Elektrode bei der Elektrolyse. Zur Darstellung der Mellithsäure führt man den Honigstein durch Kochen mit Ammoniumcarbonat in mellithsaures Ammonium: $C^6(CO.ONH^4)^6 + 9H^2O$, über, verwandelt letzteres in das unlösliche Baryum- oder Silbersalz und zersetzt diese durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Sie krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) führt das Ammoniumsalz der Mellithsäure in das der Hydromellithsäure: $C^6H^6(CO.OH)^6$, über, die im freien Zustand sich beim Aufbewahren in die isomere Isohydromellithsäure verwandelt. Durch Erhitzen auf 160° C. geht das mellithsaure Ammonium in das Ammoniumsalz der Euchronsäure: $C^6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\right)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, über.

m) Aromatische Oxysäuren.

Die aromatischen Oxysäuren leiten sich von dem Benzol und seinen Homologen derartig ab, dass am Benzolkern gleichzeitig Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, und durch Hydroxyl: OH, ersetzt sind, z. B.:

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}(OH)^2\\CO.OH\end{matrix}\right.$	$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$
Oxybenzoësäure	Dioxybenzoësäure	Oxytoluylsäure.

Die aromatischen Oxysäuren vereinigen daher den Charakter von Säuren und von Phenolen: Phenolsäuren —. Die Basicität derselben bemisst sich nach der Anzahl der Carboxylgruppen, die Atomigkeit nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, wobei jedoch, entsprechend den Alkoholsäuren der Fettkörperclasse (siehe S. 463), sowohl die innerhalb der Carboxylgruppen: CO.OH vorhandenen Hydroxyle — Säurehydroxyle —, als auch die, welche als wirkliche Hydroxylgruppen

— Phenolhydroxyle — in den aromatischen Oxysäuren fungiren, in Betracht kommen:

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\qquad C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}\qquad C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases}$$

Oxybenzoësäure	Dioxybenzoësäure	Gallussäure
einbasisch, zweiatomig	einbasisch, dreiatomig	einbasisch, vieratomig.

Beim Zusammenbringen mit Carbonaten werden in den aromatischen Oxysäuren (Phenolsäuren) nur die in den Carboxylgruppen enthaltenen Wasserstoffatome gegen Metall ausgetauscht, wogegen beim Behandeln mit einem Ueberschuss ätzender Alkalien, ähnlich wie in den Phenolen (s. S. 907), auch die Wasserstoffatome der Phenolhydroxylgruppen vertreten werden, z. B.:

$$2C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + Na^2CO^3 = 2C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + CO^2 + H^2O$$

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + 2NaOH = C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases} + 2H^2O.$$

Die letztere Art von Salzen ist jedoch, entsprechend den salzartigen Verbindungen der Phenole (s. S. 907), sehr unbeständig, indem sie schon durch Kohlensäure zersetzt und in die erstere Art von Salzen übergeführt werden, z. B.:

$$2C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases} + CO^2 + H^2O = 2C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + Na^2CO^3.$$

Die aromatischen Oxysäuren (Phenolsäuren) werden gebildet:

1. Durch Schmelzen halogensubstituirter aromatischer Säuren mit Kalihydrat, z. B.:

$$\underset{\text{Chlorbenzoësäure}}{C^6H^4Cl{-}CO.OH} + KOH = KCl + \underset{\text{Oxybenzoësäure.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}}$$

In ähnlicher Weise lassen sich auch die Sulfosäuren aromatischer Säuren in Oxysäuren verwandeln.

2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidosäuren bei mässiger Wärme, z. B.:

$$\underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C^6H^4\begin{cases}NH^2\\CO.OH\end{cases}} + HNO^2 = H^2O + N^2 + \underset{\text{Oxybenzoësäure.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}}$$

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die Natriumverbindungen der Phenole (vergl. Salicylsäure).

4. Durch Erhitzen von Phenolen mit Vierfach-Chlorkohlenstoff und Kalilauge, z. B.:

$$\underset{\text{Benzophenol}}{C^6H^5.OH} + CCl^4 + 5KOH = 4KCl + 3H^2O + \underset{\text{Oxybenzoës. Kalium.}}{C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}}$$

5. Durch Schmelzen der Homologen des Phenols mit überschüssigem Aetzkali, z. B.:

$$\underset{\text{Kresol}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}} + 2KOH = \underset{\text{Oxybenzoës. Kalium}}{C^6H^4\begin{cases}CO.OK\\OK\end{cases}} + 6H.$$

6. **Durch Oxydation der aromatischen Oxyaldehyde (s. S. 960) oder durch Schmelzen derselben mit Kalihydrat.**

Bei der Destillation mit Aetzkalk zerfallen die Phenolsäuren in Kohlensäureanhydrid und Phenole, z. B.:

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} = CO^2 + C^6H^5.OH$$

Oxybenzoësäure — Benzophenol.

Die Phenolsäuren, in denen sich das Phenolhydroxyl: OH, zur Carboxylgruppe: CO.OH, in der Orthostellung (1, 2) befindet, sind mit Wasserdämpfen flüchtig, lösen sich leicht in Chloroform und werden in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid violett oder blauviolett gefärbt.

Isomer mit den aromatischen Phenolsäuren sind die aromatischen Alkoholsäuren. Während in ersteren die wirklichen Hydroxylgruppen sich direct am Benzolkern befinden, sind sie in letzteren in den der Fettkörperclasse angehörenden Seitenketten enthalten, z. B.:

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\CO.OH\end{cases} \qquad C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\CO.OH\end{cases}$$

Kresotinsäure — Oxymethyl-Benzoësäure.

Die aromatischen Alkoholsäuren entsprechen in ihrem Verhalten vollständig den Alkoholsäuren der Fettkörperclasse (s. S. 463 u. f.).

I. Einbasische und zweiatomige Säuren.

$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^7H^6\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^8H^8\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$
Oxybenzoësäuren	Oxytoluylsäuren	Oxymesitylensäuren
	Mandelsäure	Melilotsäure
		Phloretinsäure etc.

Von Säuren der Formel $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ sind drei Isomere bekannt: die Orthooxybenzoësäure oder Salicylsäure, die Metaoxybenzoësäure und die Paraoxybenzoësäure.

1. Salicylsäure: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (1, 2).

Moleculargewicht: 138.

(In 100 Theilen, C: 60,87; H: 4,35; O: 34,78.)

Syn.: *Acidum salicylicum*, *Acidum spiricum*, Spirsäure, Orthooxybenzoësäure.

Geschichtliches. Die Salicylsäure wurde im Jahre 1839 von Löwig aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* isolirt; kurz zuvor war dieselbe von Piria aus Salicylsäurealdehyd durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt worden. Ihre fabrikmässige Darstellung aus Phenol und ihre Bedeutung als Antisepticum lehrte H. Kolbe im Jahre 1874.

Vorkommen. Die Salicylsäure findet sich im freien Zustand in den Blüthen von *Spiraea ulmaria*, sowie neben Salicylsäurealdehyd auch in denen anderer krautartiger Spiräaarten. Auch in der Wurzel von *Jonidium Ipecacuanha*, von *Viola tricolor* und von anderen Violaarten, sowie in den Blättern und Stengeln der Tulpen, Hyacinthen, Yuccas und anderen Liliaceen kommen geringe Mengen von Salicylsäure vor. Als Methyläther findet sie sich in verschiedenen Pflanzen, z. B. in der Senegawurzel, in dem ätherischen Oel von *Betula lenta*, von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl), sowie in dem einiger anderer Gaultheria- und Ericaarten etc. (s. S. 177). Auch in dem ätherischen Oel der Gewürznelken scheint zeitweilig etwas Salicylsäure vorzukommen.

Die Salicylsäure entsteht bei der Oxydation ihres Aldehyds, des Salicylsäurealdehyds (s. S. 961) und des Saligenins (s. S. 953). Sie wird ferner gebildet beim Schmelzen von Orthochlor- und Orthobrombenzoësäure: $C^6H^4Cl—CO.OH$ (1, 2) und $C^6H^4Br—CO.OH$ (1, 2), von Orthotoluolsulfosäure: $C^6H^4(CH^3).SO^3H$ (1, 2), von Orthokresol: $C^6H^4(CH^3).OH$ (1, 2), und von Salicin mit Kalihydrat.

Darstellung. Zur Darstellung der Salicylsäure diente früher besonders das Gaultheriaöl, gegenwärtig findet ausschliesslich das Phenol hierzu Verwendung.

a) Aus Gaultheriaöl. 2 Thle. Gaultheriaöl werden mit 3 Thln. Kalilauge von $33^1/_3$ Proc. unter häufigem Umschwenken im Wasserbad erwärmt und hierdurch der in dem Oel enthaltene Salicylsäure-Methyläther in Methylalkohol und salicylsaures Kalium verwandelt (siehe S. 179). Aus der filtrirten Lösung letzteren Salzes wird alsdann die Salicylsäure durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und durch Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigt.

b) Aus Phenol. Zur Darstellung von Salicylsäure aus Phenol führt man dieses zunächst in Phenolnatrium über und erhitzt letzteres alsdann im staubig trockenen Zustand in einem Strom von Kohlensäureanhydrid. Zur Gewinnung von Phenolnatrium: $C^6H^5.ONa$, löst man in starker Natronlauge so viel geschmolzenes Phenol auf, dass gleiche Molecüle $NaOH$ und $C^6H^5.OH$ zur gegenseitigen Einwirkung gelangen, und dampft dann die Lösung in einem flachen eisernen Kessel unter Umrühren und zuletzt unter Zerreiben der Masse zur staubigen Trockne ein. Das so gewonnene trockene Phenolnatrium wird hierauf nach dem Verfahren von H. Kolbe in einer metallenen Retorte im Oel- oder Luftbade langsam erhitzt. Sobald der Retorteninhalt ungefähr eine Temperatur von 100° C. angenommen hat, beginnt man mit dem Einleiten eines nicht zu raschen Stroms von trockenem Kohlensäureanhydrid, lässt dann die Temperatur langsam höher steigen, bis sie im Verlauf mehrerer Stunden etwa 180° C. erreicht. Zuletzt steigert man die Temperatur auf 220 bis 250° C. Die Umsetzung ist beendet, wenn bei letzterer Temperatur und bei fortwährendem Einleiten von Kohlensäureanhydrid kein Phenol mehr abdestillirt:

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{2C^6H^5.ONa} + CO^2 = \underset{\text{Phenol}}{C^6H^5.OH} + \underset{\text{Basisch-salicyls. Natrium.}}{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases}}$$

Bei obigem Process wird somit nur die Hälfte des angewendeten Phenols in salicylsaures Salz verwandelt, während die andere Hälfte unverändert in die Vorlage übergeht. Das auf diese Weise gewonnene basisch-salicylsaure Natrium

wird alsdann in Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure die Salicylsäure abgeschieden:

$$C^6H^4\begin{cases}O\,Na\\CO\,.\,O\,Na\end{cases} + 2\,H\,Cl = 2\,Na\,Cl + C^6H^4\begin{cases}O\,H\\CO\,.\,O\,H\end{cases}$$

Nach dem Sammeln auf einen Spitzbeutel, Auswaschen mit kaltem Wasser und Auspressen wird die Salicylsäure durch Digestion mit Calciumcarbonat in ihr Calciumsalz übergeführt, die Lösung des letzteren mit Kohle entfärbt und dann daraus die Salicylsäure von Neuem durch Salzsäure ausgeschieden. Diese Salicylsäure wird schliesslich noch durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Wasser: *Acidum salicylicum crystallisatum*, selten durch Sublimation mittelst gespannter Wasserdämpfe: *Acidum salicylicum sublimatum*, oder durch Dialyse ihrer Lösung in verdünntem Alkohol: *Acidum salicylicum dialysatum*, weiter gereinigt.

Phenolcalcium: $(C^6H^5.O)^2Ca$, und Phenolbaryum: $(C^6H^5.O)^2Ba$, liefern unter obigen Bedingungen ebenfalls Salicylsäure, wenn auch in geringerer Menge, als bei Anwendung von Phenolnatrium.

Wird Phenolkalium: $C^6H^5.OK$, im Kohlensäureanhydridstrome bis auf 150° C. erhitzt, so wird es ebenso wie das Phenolnatrium in salicylsaures Salz verwandelt, findet dagegen der Process bei höherer Temperatur statt, so entsteht neben salicylsaurem Salz auch das der ihr isomeren Paraoxybenzoësäure. Die Bildung letzteren Salzes findet bei zunehmender Temperatur in immer reichlicherem Maasse statt, bis bei 220° C. es fast ausschliesslich nur erzeugt wird.

Wird das basisch salicylsaure Natrium im Kohlensäurestrom auf 360 bis 380° C. erhitzt, so entsteht Phenoldicarbonsäure: $C^6H^3\begin{cases}OH\\(CO.OH)^2\end{cases}$, neben Phenoltricarbonsäure: $C^6H^2\begin{cases}OH\\(CO.OH)^3\end{cases}$ (Oxytrimesinsäure).

Nach dem Verfahren von C. Schmitt wird trockenes Phenolnatrium in Autoclaven unter Abkühlung und unter Druck mit Kohlensäureanhydrid gesättigt und hierauf das zunächst gebildete phenolkohlensaure Natrium durch Erhitzen auf 120 bis 130° C. in salicylsaures Natrium übergeführt:

$$\underset{\text{Phenolnatrium}}{C^6H^5\,.\,O\,Na} + CO^2 = \underset{\text{Phenolkohlens. Natrium}}{C^6H^5\,.\,O\,.\,CO\,.\,O\,Na}$$

$$\underset{\text{Phenolkohlens. Natrium}}{C^6H^5\,.\,O\,.\,CO\,.\,O\,Na} = \underset{\text{Salicylsaures Natrium.}}{C^6H^4\begin{cases}O\,H\\CO\,.\,O\,Na\end{cases}}$$

Nach diesem Verfahren wird die ganze Menge des angewendeten Phenols in Salicylsäure übergeführt. Die Abscheidung und Reinigung der Salicylsäure geschieht, wie oben erörtert ist.

Nach P. W. Höfmann lässt sich die Lösung des nach obigen Angaben gewonnenen salicylsauren Natriums auch derartig reinigen, dass man sie unter Erwärmen mit so viel Zinnchlorürlösung versetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist, hierauf die wasserhelle Flüssigkeit von dem öligen Bodensatz abgiesst und daraus die Salicylsäure mit Salzsäure abscheidet.

Eigenschaften. Die Salicylsäure krystallisirt aus Wasser in langen, farb- und geruchlosen Nadeln, aus Alkohol und Aether in vierseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 156,5 bis 157° C. Bei vorsichtigem Erhitzen, langsam schon im Wasserbad, sublimirt die Salicylsäure ohne Zersetzung in feinen Nadeln. Auch mit Wasserdämpfen lässt sich die

Salicylsäure verflüchtigen. Bei raschem Erhitzen zerfällt sie zum Theil in Phenol und Kohlensäureanhydrid:

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} = C^6H^5.OH + CO^2.$$

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn Salicylsäure mit Aetzkalk destillirt, oder mit Wasser auf 220° C., oder mit Jodwasserstoffsäure auf 150° C. erhitzt wird. Wird trockene Salicylsäure in einer CO^2-Atmosphäre 4 Stunden lang auf 220 bis 230° C. erhitzt, so geht sie zum grossen Theil in Salol (s. S. 1001) über. Die Salicylsäure löst sich in 13 Thln. kochenden Wassers und in 444 Thln. von 15° C. zu einer sauer reagirenden, nicht giftigen, stark antiseptisch wirkenden Flüssigkeit von saurem und gleichzeitig etwas süsslichem Geschmack. In Alkohol (1 : 2), Aether (1 : 2), Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, in der Wärme auch in Glycerin und in fetten und ätherischen Oelen, ist sie leicht löslich. Manche Salzlösungen, wie z. B. die des essigsauren, phosphorsauren und borsauren Natriums, nehmen Salicylsäure in beträchtlicher Menge, unter Bildung salicylsaurer Salze, auf. Die Lösung von Salicylsäure in Boraxlösung zeichnet sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus, vielleicht bedingt durch die Bildung von Borylnatriumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O(BO)\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}\right]$. Letztere Verbindung resultirt in Krystallwarzen durch Lösen gleicher Molecüle Borsäure, Natriumsalicylat und Salicylsäure in heissem Wasser und Erkaltenlassen der Lösung. Auch Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalicylat liefern ähnliche Verbindungen.

Der Staub der Salicylsäure bewirkt heftiges Niesen und Reiz zum Husten.

Concentrirte Schwefelsäure löst die reine Salicylsäure in der Kälte ohne Färbung und ohne Zersetzung, nach der Verdünnung mit Wasser scheidet sie sich daher unverändert wieder ab; beim Erwärmen resultirt ein Gemisch zweier isomerer Monosulfosalicylsäuren: $C^6H^3(SO^3H)\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$. Rauchende Salpetersäure führt die Salicylsäure in Ortho- und Para-Nitrosalicylsäure: $C^6H^3(NO^2)\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, und in farblose Dinitrosalicylsäure: $C^6H^2(NO^2)^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (Schmelzp. 173° C.), über. Die Ortho-Nitrosalicylsäure ist wasserhaltig ($+ H^2O$) ungefärbt, wasserfrei von gelber Farbe, sie schmilzt bei 144° C.; die Para-Nitrosalicylsäure (Anilsäure) bildet glänzende, bei 226° C. schmelzende, farblose Nadeln. Beim Kochen mit Salpetersäure wird die Salicylsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt bei vorsichtigem Zusatz zu einer Lösung von Salicylsäure in überschüssiger Natriumcarbonatlösung eine scharlachrothe Färbung.

Chlor führt die Salicylsäure leicht in Chlorsalicylsäuren: $C^6H^3Cl(OH)—CO.OH$, über; Brom scheidet aus der wässerigen Lösung der Salicylsäure weisse, bei 164 bis 165° C. schmelzende Nadeln von Bromsalicylsäure: $C^6H^3Br(OH)—CO.OH$, ab. Jod führt die Salicylsäure in alkalischer Lösung oder in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Jodsäure in ein Gemisch von Mono-,

Di- und Trijodsalicylsäuren über. Phosphorpentachlorid verwandelt die Salicylsäure in Chlorbenzoylchlorid: $C^6H^4Cl—COCl$, ein gegen 240° C. siedendes Oel. Phosphoroxychlorid erzeugt aus Salicylsäure, die in Toluol gelöst ist, neben dem in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Polysalicylid: $\left[C^6H^4<{O \atop CO}\right]^n$, Salicylsäureanhydrid: $\left[C^6H^4<{O \atop CO}\right]^4$ (Salicylid), welches in glänzenden, bei 261 bis 262° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich leicht mit Chloroform verbindet (s. S. 141).

Erkennung. Zur Erkennung der Salicylsäure dient besonders ihr charakteristisches Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Versetzt man die wässerige oder alkoholische Lösung der Salicylsäure mit etwas Eisenchlorid, so tritt sofort eine dauernde, schön violette Färbung ein. Ein Ueberschuss von Mineralsäuren, sowie die Anwesenheit von ätzenden Alkalien, Alkalicarbonaten, Borax, Natriumphosphat etc. hindern die Reaction. Diese Reaction tritt noch in einer Verdünnung von 1 : 50 000 auf. Ihrer grossen Empfindlichkeit wegen hat man dieselbe umgekehrt auch zum Nachweis von Eisenoxydsalzen benutzt, jedoch ist in angesäuerten Flüssigkeiten der Nachweis des Eisens mittelst Rhodankalium oder Ferrocyankalium ein schärferer als mittelst Salicylsäurelösung. Wird die durch Eisenchlorid violett gefärbte wässerige Salicylsäurelösung mit Aether oder Chloroform geschüttelt, so verschwindet die Violettfärbung nicht, wogegen die durch Salicylaldehyd und Salicylsäure-Methyläther hervorgerufene Violettfärbung unter den gleichen Bedingungen wieder verschwindet. Oxydfreie Eisenoxydulsalze färben die Salicylsäurelösung nicht.

Kupfersulfatlösung färbt die Lösung der Salicylsäure schön grün; freie Säuren, ebenso ätzende Alkalien hindern diese Reaction.

Die beiden Isomeren der Salicylsäure, die Meta- und Paraoxybenzoësäure, geben mit Eisenchlorid keine Färbung. Kocht man ferner die Salicylsäure mit Kalkwasser im Ueberschuss, so scheidet sich unlösliches basisch-salicylsaures Calcium aus, wogegen die Kalksalze der beiden anderen Oxybenzoësäuren gelöst bleiben. Letztere lösen sich ferner sehr wenig in Chloroform, während die Salicylsäure darin leicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Aetzkalk liefert die Salicylsäure und ihre Isomeren Phenol.

Anwendung. Die Salicylsäure findet, ausser zu arzneilichen Zwecken, wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften besonders Verwendung zur Conservirung von Speisen und Getränken, sowie zur Herstellung von Verbandmaterialien. Als Antisepticum hat sie vor der Carbolsäure den Vorzug, dass sie geruchlos und in verdünnter Lösung auch nahezu geschmacklos ist, ferner, dass sie keine giftigen Eigenschaften besitzt.

Prüfung. Die Salicylsäure findet sich im Handel in mehreren Sorten, die sich durch den Grad ihrer Reinheit unterscheiden: 1. Präcipitirte Salicylsäure, *Acidum salicylicum praecipitatum*, welche ihrer geringeren Reinheit wegen nur zu technischen Zwecken dient; 2. krystallisirte Salicylsäure: *Acidum salicylicum crystallisatum* und *Acidum salicylicum*

recrystallisatum. Zum arzneilichen Gebrauch ist besonders *Acidum salicylicum recrystallisatum* geeignet.

Die arzneilich anzuwendende Salicylsäure bilde zarte, weisse Nadeln, welche durchaus keinen phenolartigen Geruch besitzen. Letzterer tritt besonders hervor, wenn man in das während einiger Zeit verschlossen gewesene Standgefäss hineinriecht. Sie schmelze bei 156 bis 157° C. Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtige sie sich vollständig, ohne dabei Verkohlung zu zeigen. In der 20fachen Menge kochenden Wassers und in der dreifachen Menge Alkohol und Aether löse sich die Salicylsäure vollständig klar und farblos auf. Schüttelt man ferner etwa eine Messerspitze voll von der zu prüfenden Säure mit 4 bis 5 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure, so löse sie sich allmälig ohne Färbung oder doch nur mit sehr schwach gelblicher Färbung auf. Die Anwesenheit harzartiger Substanzen würde sich durch eine mehr oder minder starke Färbung der Schwefelsäure kundthun. Auch in Ammoniakflüssigkeit sei die Salicylsäure klar und farblos löslich.

Man löse ferner etwa 0,5 g der zu prüfenden Salicylsäure auf einem Uhrglase in wenig absolutem Alkohol und lasse die Lösung, auf einer weissen Unterlage stehend, vor Staub geschützt, freiwillig verdunsten. Reine Salicylsäure verbleibt hierbei als eine vollkommen ungefärbte Krystallmasse zurück, wogegen bei einem harz- oder farbstoffhaltigen Präparat besonders die Spitzen des Verdunstungsrückstandes oder der entstandenen Efflorescenzen mehr oder minder gelb gefärbt erscheinen.

Schüttelt man die Lösung der Salicylsäure in überschüssiger kalter Natriumcarbonatlösung mit Aether, so hinterlasse letzterer nur einen kaum wahrnehmbaren, nicht nach Phenol riechenden Rückstand. Die Lösung der Salicylsäure in Alkohol (1 : 10) werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht getrübt.

Nachweis der Salicylsäure im Harn. Die Anwesenheit der Salicylsäure im Harn lässt sich nach dem Genuss von Salicylsäure enthaltenden Stoffen*) meist direct in demselben durch Eisenchlorid nachweisen, indem auf Zusatz letzteren Reagenses eine violette Färbung eintritt. Auch auf Zusatz von Kupfersulfat färbt sich salicylsäurehaltiger Harn meist intensiv grün. Sollte diese directe Prüfung ein negatives Resultat ergeben, so dampfe man 50 bis 100 ccm des zu untersuchenden Harns auf ein kleines Volum ein, säure den Verdampfungsrückstand mit Salzsäure an und schüttle ihn alsdann mit Aether aus. Den so erzielten ätherischen Auszug lasse man verdunsten, nehme hierauf den Verdunstungsrückstand mit heissem Wasser oder mit verdünntem Alkohol auf und prüfe letztere Lösungen nach der Filtration mit Eisenchlorid.

An Stelle des Aethers kann zum Ausschütteln auch ein Gemisch gleicher Volume Aether und Petroleumäther oder auch Amylalkohol dienen. Letzterer kann nach der Trennung von der auszuschüttelnden Flüssigkeit alsdann mit Weingeist verdünnt und hierauf direct mit Eisenchloridlösung versetzt werden.

Bier, Wein, Milch und Fruchtsäfte können ähnlich wie der Harn leicht auf Salicylsäuregehalt geprüft werden. Ueber die Unterscheidung der Salicylsäure von Maltol s. S. 866.

Quantitative Bestimmung der Salicylsäure in Verbandstoffen. Um den Salicylsäuregehalt von Verbandstoffen quantitativ zu er-

*) Ein Theil der Salicylsäure ist in dem Harn als Salicylursäure:

$$\begin{array}{l} CH^2.NH(C^7H^5O^2) \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

, enthalten, welche jedoch durch Eisenchlorid ebenfalls violett gefärbt wird und unter obigen Bedingungen zum Nachweis gelangt.

mitteln, ziehe man 5 g einer Durchschnittsprobe mit Alkohol aus, wasche den Rückstand sorgfältig mit Alkohol nach und lasse entweder die erzielten Lösungen in einem gewogenen Becherglas verdunsten, und wäge den Rückstand nach dem Trocknen bei 50 bis 60° C., oder man bestimme den Salicylsäuregehalt des alkoholischen Auszugs auf maassanalytischem Wege. Zu letzterem Zweck füge man demselben einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und lasse unter Umschwenken aus einer Bürette so lange $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufliessen, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,0138 g Salicylsäure.

Aseptinsäure ist eine Lösung von 0,3 g Salicylsäure, 0,5 g Borsäure in 100 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 1,5 Proc.; Eulyptol eine Mischung aus 6 Thln. Salicylsäure, 1 Thl. Phenol und 1 Thl. Eucalyptol.

Salicylsaure Salze, Salicylate.

Obschon die Salicylsäure nur eine einbasische Säure ist, ist sie doch vermöge ihrer Zweiatomigkeit im Stande, zwei Reihen von Salzen zu bilden. Die neutralen, der Formel $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OM'\end{cases}$ (M' = einwerthiges Metall) entsprechenden Salicylate entstehen, wie bereits S. 989 erwähnt, bei der Neutralisation der Salicylsäure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle, wogegen die basischen, der Formel $C^6H^4\begin{cases}OM'\\CO.OM'\end{cases}$ entsprechenden Salicylate bei der Einwirkung ätzender Alkalien oder ätzender alkalischer Erden im Ueberschuss gebildet werden. Ausser diesen beiden Arten von Salzen sind von der Salicylsäure auch noch einige übersaure, der Formel $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OM'\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]$ entsprechende Verbindungen bekannt. Letztere zerfallen jedoch schon bei dem Zusammenbringen mit Wasser in Salicylsäure und neutrales Salicylat.

Bei der Darstellung der Salicylate ist hohe Temperatur möglichst zu vermeiden, da anderenfalls leicht eine Zersetzung in Carbonat und Phenol eintritt. Letztere Zersetzung vollzieht sich vollständig, wenn die Salicylate der trockenen Destillation unterworfen werden. Die wässerige Lösung der Alkalisalicylate nimmt beim Eindampfen, namentlich bei Alkaliüberschuss, leicht eine braune Färbung an.

Aus der concentrirten Lösung der Salicylate scheidet Salzsäure die Salicylsäure krystallinisch ab. Eisenchlorid ertheilt derselben eine violette Färbung.

Basisch-Wismuthsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O(BiO)\end{cases}$.

Moleculargewicht: 361.

(In 100 Theilen, $C^{14}H^{10}O^5$: 35,74; Bi^2O^3: 64,26.)

Syn.: *Bismuthum subsalicylicum, Bismuthum salicylicum.*

Darstellung. Das aus 486 Thln. neutralen Wismuthnitrats dargestellte Wismuthhydroxyd (siehe S. 977) werde nach dem sorgfältigen Auswaschen, in

feuchtem Zustand mit 138 Thln. Salicylsäure zusammengebracht und das Gemisch, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, im Wasserbad erwärmt, bis es krystallinische Beschaffenheit angenommen hat:

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + BiO.OH = C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OBiO\end{cases} + H^2O.$$

Das gebildete Wismuthsalicylat werde hierauf abfiltrirt, mit wenig Wasser nachgewaschen und bei 70 bis 75° C. getrocknet.

Eigenschaften. Das Basisch-Wismuthsalicylat bildet ein weisses, krystallinisches, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem Wasser in Spuren lösliches Pulver, welches feuchtes blaues Lackmuspapier nur allmälig schwach röthet. Durch verdünnte Eisenchloridlösung wird es violett gefärbt.

Prüfung. Zur Bestimmung des Wismuthgehalts glühe man etwa 1 g (genau gewogen) vorsichtig in einem Porcellantiegel, durchfeuchte den Rückstand mit Salpetersäure, verdunste die Säure, glühe alsdann von Neuem und wäge das restirende Bi^2O^3 nach dem Erkalten. Das Präparat enthalte mindestens 63 Proc., jedoch nicht mehr als 65 Proc. Bi^2O^3. Das so erhaltene Wismuthoxyd werde zerrieben, in Salpetersäure gelöst und diese Lösung mit Wasser, ohne jedoch hierdurch eine Trübung zu veranlassen, verdünnt. Je ein Theil dieser Flüssigkeit werde mit einem Tropfen Baryumnitrat- und Silbernitratlösung, sowie (zur Prüfung auf Blei) mit dem dreifachen Volum verdünnter Schwefelsäure versetzt: es trete auch nach längerer Zeit keine Trübung ein —. Die durch H^2S von Wismuth befreite Lösung hinterlasse beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand.

Mit Ammoniak digerirt, liefere das Wismuthsalicylat keine Blaufärbung (Kupfer). Wird ferner 1 g Wismuthsalicylat mit 3 ccm Bettendorf'schem Reagens (siehe I. anorgan. Theil, S. 473) geschüttelt, so zeige sich nach einstündigem Stehen keine bräunliche Färbung. Werden endlich 0,2 g des Präparats mit 2 ccm Wasser geschüttelt, diese Mischung mit 2 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt und die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung überschichtet, so trete keine braune Zone auf (Salpetersäure).

Neutrales Wismuthsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^3Bi$, entsteht beim Fällen einer Lösung von neutralem Wismuthnitrat (2 Mol.) in verdünnter Salpetersäure durch eine schwach alkalische Lösung von Natriumsalicylat (6 Mol.); der Niederschlag ist alsdann durch Decantiren auszuwaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Reaction auf Salpetersäure mehr liefert, und schliesslich bei 40° C. zu trocknen (H. Beckurts).

Kaliumsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$, wird entsprechend dem Natriumsalz dargestellt. Aus starkem Alkohol krystallisirt es in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche leicht in Wasser löslich sind.

Natriumsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}$

Moleculargewicht: 160.

(In 100 Theilen, $C^{14}H^{10}O^5$: 80,63; Na^2O: 19,37.)

Syn.: *Natrium salicylicum.*

Darstellung. 16,5 Thle. reinster Salicylsäure und 10 Thle. reinsten Natriumbicarbonats werden in einer geräumigen Porcellanschale mit wenig

Wasser zu einem dicken Brei angerührt und nach dem Entweichen des grössten Theils der Kohlensäure im Wasserbad bei einer 50 bis 60° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht:

$$2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right] + 2NaHCO^3 = 2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}\right] + 2CO^2 + 2H^2O.$$

$$\quad 276 \qquad\qquad 168 \qquad\qquad 320$$

Das trockene Natriumsalicylat ist hierauf noch aus heissem Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Aether, umzukrystallisiren.

Zur Erzielung eines rein weissen, haltbaren Präparats ist es erforderlich, dass reinste Salicylsäure und reinstes, eisenfreies Natriumbicarbonat angewendet werde. Es ist ferner nothwendig, dass ein geringer Ueberschuss von Salicylsäure vorhanden ist, da schwach alkalische, häufig sogar auch vollkommen neutrale Lösungen von Natriumsalicylat sich beim Eindampfen bräunlich färben. Man überzeuge sich daher vor dem Eindampfen, dass die Salzmasse wirklich noch deutlich sauer reagirt. Zu diesem Zweck verdünne man eine Probe derselben mit Wasser und prüfe die Lösung, nachdem die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen ausgetrieben ist, mit empfindlichem blauen Lackmuspapier.

Das Natriumsalicylat werde in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

16,5 Thle. Salicylsäure liefern 19,1 Thle. Natriumsalicylat:

$$276 : 320 = 16{,}5 : x; \qquad x = 19{,}1.$$

Eigenschaften. Das auf obige Weise dargestellte Natriumsalicylat bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder, nach Umkrystallisation aus heissem, starkem Alkohol kleine, glänzende, schuppige, wasserfreie Krystalle. Es löst sich in etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser zu einer neutralen, süsslichsalzig schmeckenden Flüssigkeit. An Alkohol erfordert es etwa 5 Thle. zur Lösung. Eisenchlorid färbt diese Lösungen dunkelviolett, Kupfersulfat intensiv grün. Löst man in der sehr concentrirten wässerigen Lösung des Natriumsalicylats eine äquivalente Menge von Salicylsäure auf, so scheiden sich allmälig harte, wasserhelle Krystalle des übersauren Salzes, $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]$, aus. Durch viel Wasser zerfällt letzteres Salz in seine beiden Componenten.

Das neutrale Natriumsalicylat findet ausgedehnte arzneiliche Verwendung als Heilmittel des Gelenkrheumatismus, der Gicht etc.

Prüfung. Das Natriumsalicylat bilde ein vollkommen weisses, krystallinisches Pulver oder weisse, blätterige Kryställchen. In beiden Formen sei es absolut frei von phenolartigem Geruch und löse sich in der gleichen Gewichtsmenge Wasser zu einer klaren, farblosen, neutralen oder doch nur schwach sauer reagirenden, süsslichsalzig, jedoch durchaus milde schmeckenden Flüssigkeit. Beim Schütteln mit etwa der 10- bis 15fachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure brause es nicht auf und verursache keine merkliche Färbung. Die mit Salpetersäure angesäuerte und filtrirte Lösung des Salzes (1 : 20) erleide durch Silbernitrat- und durch Baryumnitratlösung, sowie durch Schwefelwasserstoff keine Trübung.

Der aus Natriumcarbonat bestehende Glührückstand des Natriumsalicylats betrage annähernd 33,1 Proc.

Als *Liquor natrii salicylici* findet eine Lösung von $33^1/_3$ Proc. Natriumsalicylat arzneiliche Verwendung. Zur Darstellung desselben löse man 16,5 Thle. reinster Salicylsäure und 10 Thle. reinsten Natriumbicarbonats in 40 Thln. Wasser auf, treibe die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen aus und bewahre

die in Folge eines geringen Salicylsäureüberschusses noch schwach sauer reagirende Flüssigkeit in wohl verschlossenen Gefässen auf. Das specifische Gewicht einer solchen Lösung beträgt bei 17° C. 1,152.

Lithiumsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OLi\end{cases}$, bereitet durch Neutralisation von 10 Thln. Salicylsäure mit circa 2,6 Thln. Lithiumcarbonat unter den bei Natriumsalicylat angegebenen Vorsichtsmaassregeln, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Ammoniumsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONH^4\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$, wird bereitet durch Neutralisation von Salicylsäure (10 Thln.) mit Ammoniakflüssigkeit (circa 12,3 Thln. von 10 Proc.) und Verdunsten der noch sehr schwach sauer reagirenden Lösung bei mässiger Wärme (50 bis 60° C.). Dasselbe bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver oder feine nadelförmige Krystalle (aus alkoholhaltigem Chloroform abgeschieden).

Calciumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ca + 2H^2O$, dargestellt durch Neutralisation von Salicylsäure in der Wärme mit Calciumcarbonat und freiwilliges Verdunsten der so erzielten Lösung im Vacuum, bildet in Wasser leicht lösliche, bitter schmeckende Octaëder. Kocht man das neutrale Calciumsalicylat mit überschüssigem Kalkwasser oder einer Lösung von Zuckerkalk, so scheidet sich Basisch-Calciumsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}O\text{——}\\CO.O\end{cases}\!\!>Ca + 2H^2O$, als ein krystallinisches, in Wasser nahezu unlösliches Pulver aus. Dieses Verhalten dient, wie bereits S. 994 erwähnt, zur Trennung der Salicylsäure von den beiden ihr isomeren Oxybenzoësäuren.

Baryumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Ba + H^2O$, krystallisirt in strahlig vereinigten, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das basische Salz: $C^6H^4\begin{cases}O\text{——}\\CO.O\end{cases}\!\!>Ba + H^2O$, bildet schwer lösliche Blättchen. Die Darstellung beider Salze entspricht der der Calciumverbindungen.

Bleisalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Pb + H^2O$, wird erhalten durch Kochen von Salicylsäurelösung mit Bleiweiss und Filtriren der kochend heissen Lösung, oder durch Fällung von concentrirter Bleiacetatlösung mittelst Natriumsalicylat. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Magnesiumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Mg + 4H^2O$, bildet leicht lösliche, nadelförmige Krystalle. Die Darstellung desselben entspricht der des Calciumsalzes. Gegen Abdominaltyphus empfohlen.

Zinksalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2Zn + 2H^2O$, wird dargestellt durch Sättigung einer erwärmten Lösung von Salicylsäure in Alkohol mit fein vertheiltem Zinkcarbonat. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich aus der so erzielten Lösung in glänzenden, farblosen Krystallen aus. Auch durch Eindampfen der concentrirten wässerigen Lösung äquivalenter Mengen von Natriumsalicylat und Zinksulfat zur Trockne und Ausziehen des Rückstands mit erwärmtem Alkohol lässt sich das Zinksalicylat darstellen. In kaltem Wasser ist es nur schwer löslich (1 : 26), leichter löst es sich in heissem Wasser und in Alkohol (1 : 4). Auch von Aether wird es aufgenommen.

Eisenoxydsalicylat entsteht als ein brauner, bald violett sich färbender Niederschlag beim Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von Eisenchlorid und Natriumsalicylat. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es eine amorphe, braune Masse.

Aluminiumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^6 Al^2 + 3H^2O$, scheidet sich als ein weisser, nicht immer constant zusammengesetzter Niederschlag aus beim Vermischen von Natriumsalicylat- und Aluminiumsulfat- oder Alaunlösung in äquivalenten Mengen. Als *Saluminium insolubile* arzneilich empfohlen. Aluminium-Ammoniumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}O.NH^4\\CO.O\end{cases}\right]^6 Al^2$, *Saluminium solubile*, wird durch Behandeln von Aluminiumsalicylat mit Ammoniakflüssigkeit in berechneter Menge erhalten; nur in wässeriger Lösung beständig.

Kupfersalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2 Cu + 4H^2O$, wird bereitet durch Zersetzung der auf 50 bis 60° C. erwärmten Lösung von Baryumsalicylat mit einer äquivalenten Menge Kupfersulfatlösung. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Kupfersalicylat in blaugrünen Nadeln aus. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers zerfällt es in freie Salicylsäure und unlösliches basisches Kupfersalicylat.

Quecksilberoxydsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}O\\CO.O\end{cases}\!>Hg$, bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses, neutral reagirendes Pulver, welches in Wasser und in Alkohol kaum löslich ist. Leichter löst es sich in Kochsalzlösung und namentlich in Natronlauge. Zur Darstellung des Quecksilberoxydsalicylats bringt man äquivalente Mengen von Mercurinitrat- und Natriumsalicylatlösung zusammen, sammelt den Niederschlag, wäscht ihn zunächst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol, und trocknet ihn schliesslich bei mässiger Wärme. Auch durch mehrstündiges Erwärmen von frisch bereitetem, sorgfältig ausgewaschenem Quecksilberoxyd (aus 27,1 Thln. $HgCl^2$) mit Wasser und 13,8 Thln. Salicylsäure im Wasserbad, bis die Masse weiss geworden ist, lässt sich das Quecksilberoxydsalicylat bereiten. Sollte sich die weiss gewordene Masse noch nicht vollständig in Natronlauge lösen, so ist der Mischung noch etwas Salicylsäure zuzufügen.

Quecksilberoxydsalicylat-Chlornatrium wird erhalten durch Verreiben von 10 g Quecksilberoxydsalicylat mit 20 g Chlornatrium, Lösen der Mischung in 150 Thln. heissen Wassers und Verdünnen der Lösung zu 250 g.

Silbersalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OAg\end{cases}$, entsteht als ein weisser Niederschlag beim Vermischen von Natriumsalicylat- und Silbernitratlösung. In siedendem Wasser löst es sich etwas auf und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder aus.

Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OCH^3\end{cases}$

Wie bereits S. 179 und 991 erwähnt, bildet der Salicylsäure-Methyläther den Hauptbestandtheil (90 Proc. und mehr) des ätherischen Oels von *Gaultheria procumbens* und anderen Gaultheria- und Ericaarten. Das ätherische Oel von *Andromeda Leschenaultii*, einer indischen Ericacee, sowie das von *Betula lenta* besteht aus fast reinem Salicylsäure-Methyläther, während das ätherische Oel

der Zweige von *Benzoïn odoriferum* (Spicewoodoil) nur etwa 10 Proc. davon enthält. Geringe Mengen von Salicylsäure-Methyläther sind auch in der Senegawurzel, in dem Kraute und der Wurzel von *Polygala vulgaris* und *P. Baldwinii*, in den Stengeln von *Monotropa hypopitys* und vielleicht noch in manchen anderen Pflanzen enthalten. Durch wiederholte Rectification lässt sich der Salicylsäure-Methyläther aus jenen Oelen im reinen Zustand erhalten. Künstlich wird er dargestellt durch Destillation eines Gemenges aus 2 Thln. Salicylsäure, 2 Thln. Methylalkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure.

Der Salicylsäure-Methyläther ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 220° C. siedet. Sein specif. Gewicht beträgt 1,1819 bei 16° C. In Wasser löst er sich nur wenig. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Starke Basen führen ihn in wenig beständige Metallderivate über. Werden letztere mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht Methylsalicylsäure-Methyläther: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, als ein bei 228° C. siedendes Oel; aus letzterem lässt sich durch Kochen mit Natronlauge und Zerlegen des hierdurch entstehenden Natriumsalzes durch Salzsäure die in farblosen, bei 98° C. schmelzenden Tafeln krystallisirende Methylsalicylsäure: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO.OH\end{cases}$, darstellen.

Bleibt der Salicylsäure-Methyläther mit starkem, wässerigem Ammoniak in Berührung, so geht er in das arzneilich empfohlene Salicylamid: $C^6H^4(OH)CO.NH^2$, über. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol in farblosen, sublimirbaren, sauer reagirenden, bei 138° C schmelzenden Blättchen, welche schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether sind. Die wässerige Lösung desselben wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Der Salicylsäure-Methyläther findet wegen seines angenehmen Geruchs Anwendung zu Parfümeriezwecken. Er büsst an Wohlgeruch ein, wenn er direct und nicht mit Wasserdämpfen destillirt wird.

Der Salicylsäure-Aethyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, siedet bei 231° C.; der Salicylsäure-Amyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^5H^{11}\end{cases}$, bei 290 bis 295° C.

Salicylacetol: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OCH^2{-}CO{-}CH^3\end{cases}$, Salacetol, entsteht durch Einwirkung von Monochloraceton: $CH^3{-}CO{-}CH^2Cl$, auf Natriumsalicylat. Lange, feine, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 71° C. schmelzen.

Salicylsäure-Phenyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^6H^5\end{cases}$
Salol.

Zur Darstellung des unter dem Namen „Salol" arzneilich angewendeten Salicylsäure-Phenyläthers werden äquivalente Mengen von Natriumsalicylat und Natriumphenylat mit PCl^3 oder $POCl^3$ längere Zeit auf 125° C. erhitzt:

$$2C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + 2C^6H^5.ONa + POCl^3 = 2C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^6H^5\end{cases} + 3NaCl + NaPO^3.$$

Das Reactionsproduct wird in Wasser eingetragen, die ausgeschiedene Masse mit Wasser gewaschen und schliesslich aus Alkohol oder aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Auch durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf ein inniges Gemisch von Natriumsalicylat und Natriumphenylat, zunächst in der Kälte, dann im Wasserbad, wird Salol gebildet:

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + C^6H^5.ONa + COCl^2 = C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^6H^5\end{cases} + 2NaCl + CO^2.$$

Das Reactionsproduct wird, wie oben erörtert, gereinigt. Ueber die directe Bildung des Salols aus Salicylsäure s. S. 993.

Eigenschaften. Das Salol bildet rhombische, bei 42,5° C. schmelzende, farblose, schwach aromatisch riechende Tafeln, welche in Wasser fast unlöslich sind. In Alkohol (1 : 10) und in Aether (3 : 1) ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bromwasser scheidet aus alkoholischer Salollösung ein weisses Pulver von Monobromsalol ab.

Durch kalte concentrirte Natronlauge, sowie durch directe Einwirkung von Natrium wird das Salol in das Natriumsalz $C^6H^4(ONa)CO.OC^6H^5$ verwandelt. Wird letzteres auf 280 bis 300° C. erhitzt, so geht es in das damit isomere Natriumsalz der Phenyl-Salicylsäure: $C^6H^4(O.C^6H^5)CO.ONa$, über. Die Phenyl-Salicylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sie schmilzt bei 113° C.; Eisenchlorid färbt dieselbe nicht. Wird das Salol längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, oder wird Phenyl-Salicylsäure 24 Stunden lang mit der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure in Berührung gelassen, so entsteht Diphenylenketonoxyd, Xanthon: $C^6H^4<{O \atop CO}>C^6H^4$, welches lange, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 170 bis 171° C. schmelzende Nadeln bildet.

Prüfung. Das Salol sei farblos, von neutraler Reaction und vollständig flüchtig. Es schmelze bei 42 bis 43° C. Mit der 50fachen Menge Wasser geschüttelt, liefere es ein Filtrat, welches durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt, durch Silbernitrat- und Baryumnitratlösung gar nicht oder doch wenigstens nicht sofort getrübt, und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert wird.

Chlorsalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^4Cl$, aus Ortho-Chlorphenol oder Para-Chlorphenol und Salicylsäure, entsprechend dem Salol, darstellbar. Die Ortho-Verbindung schmilzt bei 55° C., die Para-Verbindung bei 72° C. Beide sind in Wasser unlöslich.

Dijodsalol: $C^6H^2J^2(OH)CO.OC^6H^5$, entsprechend dem Salol, aus Dijodsalicylsäure (s. S. 1003) und Phenol darstellbar, bildet ein krystallinisches, geruch- und geschmackloses, bei 133° C. schmelzendes Pulver.

Nitrosalol: $C^6H^4(OH)CO—O.C^6H^4.NO^2$, entsprechend dem Salol, durch Condensation von Salicylsäure und Para-Nitrophenol entstehend, ist ein gelblich-weisses, bei 148° C. schmelzendes Krystallpulver. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in Amidosalol: $C^6H^4(OH)CO—O.C^6H^4.NH^2$, über.

Das aus dem Amidosalol durch Einwirkung von Acetylchlorid darstellbare Acetyl-Amidosalol: $C^6H^4(OH)CO—O.C^6H^4.NH(C^2H^3O)$, ist als Salophen arzneilich empfohlen. Farblose, in Wasser unlösliche, bei 187 bis 188° C. schmelzende Krystalle.

Salicyl-Phenetidin: $C^6H^4(OH)CO—NH.C^6H^4.OC^2H^5$, Saliphen, wird durch Erhitzen von Para-Phenetidin (s. S. 921) und Salicylsäure mit $POCl^3$ erhalten. Fast farblose, bei 139,5° C. schmelzende Krystalle, die in Wasser nahezu unlöslich sind.

Kresalole: $C^6H^4(OH)CO—O.C^6H^4.CH^3$, werden die aus Meta- und Parakresol, entsprechend dem Salol, darstellbaren, dem Salol sehr ähnlichen, Salicylsäurekresyläther benannt. Die Meta-Verbindung schmilzt bei 74° C., die Para-Verbindung bei 40° C.

Salicylsäure-Thymoläther: $C^6H^4(OH)CO.OC^{10}H^{13}$, Thymosalol, aus Thymolnatrium, salicylsaurem Natrium und $POCl^3$ bereitet, ist ein weisses, krystallinisches, schwach süss schmeckendes Pulver, welches in Wasser wenig löslich ist.

Auch aus den Xylenolen: Xylenolsalole: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^3(CH^3)^2$, dem Guajacol: Guajacolsalol (Schmelzp. 65° C.), dem Resorcin: Resorcinosalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^4.OH$, und dem Pyrogallol: Pyrogallosalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^3(OH)^2$, lassen sich, entsprechend dem Salol, Salicylsäureäther darstellen, die in ihren Eigenschaften dem Salol selbst ähneln.

Salicylsäure-β-Naphtoläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^{10}H^7\end{cases}$, Betol, wird entsprechend dem Salol aus Natriumsalicylat und β-Naphtolnatrium dargestellt. Weisses, krystallinisches, geruchloses, bei 95° C. schmelzendes Pulver, welches in Wasser nahezu unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Von siedendem Alkohol und von Aether wird es leicht gelöst. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Concentrirte Schwefelsäure löst das Betol mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Braungrün übergeht.

Der Salicylsäure-α-Naphtoläther: $C^6H^4(OH)CO.OC^{10}H^7$, Alphol, schmilzt bei 83° C.

Die Prüfung der vorstehenden Salicylsäure-Phenoläther ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die des Salols.

Dijodsalicylsäure: $C^6H^2J^2(OH)CO.OH$ [$CO.OH:OH:J:J = 1:2:3:5$], entsteht neben etwas Monojodsalicylsäure, wenn alkoholische Salicylsäurelösung (1 Mol.) abwechselnd mit Jod (2 Mol.) und gelbem Quecksilberoxyd versetzt wird. Die Trennung der Mono- und Dijodsalicylsäure geschieht mit Hülfe der Natriumsalze, von denen das der Dijodsalicylsäure zuerst auskrystallisirt. Die Dijodsalicylsäure bildet farblose, bei 215° C. sich zersetzende Nadeln, die leicht in Alkohol, schwer in Wasser (1:1428) löslich sind. Das arzneilich empfohlene dijodsalicylsaure Natrium: $C^6H^2J^2(OH)CO.ONa + 2\frac{1}{2}H^2O$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche sich in 50 Thln. Wasser von 17,5° C., leicht in Alkohol lösen.

Dithiosalicylsäure: $\begin{matrix}S—C^6H^3\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\\|\\S—C^6H^3\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases}\end{matrix}$, welche noch stärkere antiseptische Eigenschaften besitzen soll, als die Salicylsäure, wird durch Erhitzen von Salicylsäure (2 Mol.) und S^2Cl^2 (1 Mol.) auf 120 bis 150° C. erhalten. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwickelung wird das Reactionsproduct in Sodalösung gelöst und aus der geklärten Flüssigkeit die Dithiosalicylsäure mit Salzsäure abgeschieden. Die hierdurch resultirende strohgelbe, harzige Masse ist ein Gemenge zweier isomeren Säuren, die sich mit Hülfe ihrer Natriumsalze trennen lassen. Zu diesem Zweck wird die wässerige Lösung dieser Natriumsalze mit Kochsalz ausgesalzen, wodurch nur das Salz I ($CO.ONa:OH:CS = 1:2:3$) abgeschieden wird, während das Salz II ($CO.ONa:OH:CS = 1:2:5$) in Lösung bleibt. Auch durch siedenden Alkohol, wovon nur das Salz II gelöst wird, lassen sich beide Salze trennen. Aus den auf die eine oder die andere Weise getrennten Salzen werden dann die freien Säuren durch

Salzsäure wieder abgeschieden und durch Sättigung mit Natriumcarbonat von Neuem in Natriumsalze verwandelt.

Dithiosalicylsaures Natrium I: $\begin{matrix} S—C^6H^3(OH)CO.ONa \\ | \\ S—C^6H^3(OH)CO.ONa \end{matrix}$, Dithion I, bildet ein gelbweisses, etwas hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches, amorphes Pulver von alkalischer Reaction, welches in Alkohol unlöslich ist.

Dithiosalicylsaures Natrium II: $\begin{matrix} S—C^6H^3(OH)CO.ONa \\ | \\ S—C^6H^3(OH)CO.ONa \end{matrix}$, Dithion II, ist ein grauweisses, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches, amorphes Pulver, welches in heissem Alkohol löslich ist.

Dithiosalicylsaures Lithium I und II entsprechen in der Darstellungsweise, der Zusammensetzung und den Eigenschaften den Natriumsalzen.

Dithiosalicylsaures Wismuth: $\begin{matrix} S—C^6H^3(OH)CO.OBiO \\ | \\ S—C^6H^3(OH)CO.OBiO \end{matrix} + Bi^2O^3 + 2H^2O$ (?), Thioform, wird als ein gelbbraunes, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver erhalten, wenn die Lösung von dithiosalicylsaurem Natrium I oder II (1 Mol.) mit neutralem Wismuthnitrat (4 Mol.), bei Gegenwart von Natronlauge, digerirt wird.

Tetrathiochlorsalicylsäure: $\begin{matrix} S^2=C^6HCl(OH)CO.OH \\ | \\ S^2=C^6HCl(OH)CO.OH \end{matrix}$, entsprechend der Dithiosalicylsäure, jedoch unter Anwendung der zweifachen Menge S^2Cl^2, dargestellt, bildet ein rothgelbes, in Wasser unlösliches, antiseptisch wirkendes Pulver.

Salicylessigsäure: $C^6H^4\begin{cases} O.CH^2—CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$, resultirt als Natriumsalz beim Erwärmen concentrirter Lösungen äquivalenter Mengen von Basisch-Natriumsalicylat und Natriummonochloracetat bis auf etwa 120° C. Die durch Salzsäure abgeschiedene freie Salicylessigsäure kann durch Ausziehen mit Aether von Salicylsäure befreit und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt werden. Glänzende, bei 188° C. schmelzende, antiseptisch wirkende Blättchen.

2. Meta-Oxybenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ (1, 3), entsteht beim Schmelzen von Meta-Brom-, Chlor-, Jod- und Sulfobenzoësäure mit Kalihydrat. Sie krystallisirt in Warzen, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen. Sie schmilzt bei 200° und sublimirt unzersetzt. Sie löst sich bei 18° C. in 109 Thln. Wasser. Durch Eisenchlorid wird letztere Lösung nicht gefärbt. Sie wirkt nicht antiseptisch.

3. Para-Oxybenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ (1, 4), wird gebildet beim Schmelzen von Para-Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfobenzoësäure, von Anissäure, sowie von vielen Harzen (z. B. Benzoë, Aloë, Drachenblut, Acaroïdharz) mit Kalihydrat. Sie entsteht ferner (neben Salicylsäure) beim Kochen von Phenol mit CCl^4 und Natronlauge (s. S. 989), sowie beim Erhitzen von salicylsaurem Kalium oder von Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 220° C. (vergl. S. 992).

Die Paraoxybenzoësäure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen, welche bei 210° unter theilweiser Zersetzung in Phenol und Kohlensäureanhydrid schmelzen. Sie löst sich bei 15° C. in 126 Thln. Wasser. In Chloroform ist sie nur sehr wenig löslich — Unterschied von der Salicylsäure —. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht,

sondern erzeugt nur einen gelben, amorphen Niederschlag. Sie wirkt nicht antiseptisch.

Anissäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OCH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$ (Methylparaoxybenzoësäure), kommt in geringer Menge im Sternanisöl vor. Sie wird gebildet bei der Oxydation von Anisaldehyd (s. S. 962), von Anethol: $C^{10}H^{12}O$, und von Anisöl mittelst Salpetersäure oder Chromsäure. Zur Darstellung erwärmt man gelinde ein Gemisch aus 6 Thln. $K^2Cr^2O^7$, 9 Thln. Wasser, 7 Thln. H^2SO^4 und 1 Thl. Anisöl. Nach Beendigung der Einwirkung verdünnt man mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Anissäure ab und reinigt sie durch Umkrystallisation aus heissem Wasser.

Die Anissäure krystallisirt in farblosen, unzersetzt sublimirbaren, bei 184,2° C. schmelzenden Nadeln, die kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Paraoxybenzoësäure über. Mit Barythydrat erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid und Anisol: $C^6H^5.O.CH^3$ (s. S. 917). Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht Nitro- und Dinitroanissäure. Letztere wird durch Ammoniak in die in goldgelben Blättchen sublimirende Chrysanissäure: $C^6H^2(NO^2)^2\left\{\begin{matrix}NH^2\\CO.OH\end{matrix}\right.$ (Dinitroparaamidobenzoësäure), übergeführt.

Anissaures Natrium, $C^6H^4(O.CH^3)CO.ONa$, durch Neutralisiren von Anissäure mit Natriumcarbonat darstellbar, krystallisirt aus Wasser mit 5 Mol. H^2O, aus Alkohol mit $\frac{1}{2}$ Mol. H^2O. Das Handelspräparat ist ein krystallinisches, meist wasserfreies, in Wasser leicht lösliches Pulver. Anissäure-Phenyläther: $C^6H^4(O.CH^3)CO.OC^6H^5$, die dem Salol entsprechende Verbindung der Anissäure, schmilzt bei 75 bis 76° C.

Zu den 10 isomeren Säuren der Formel $C^7H^6\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ zählen die Oxytoluylsäuren und die Mandelsäure.

Drei der isomeren Oxytoluylsäuren, die sogenannten Kresotinsäuren oder Homosalicylsäuren: $C^6H^3(CH^3)(OH)CO.OH$, entstehen, entsprechend der Salicylsäure (s. S. 991), beim Erhitzen der Natriumverbindungen der drei isomeren Kresole: $C^6H^4(CH^3).OH$, im Kohlensäurestrom auf 180° C. Die Kresotinsäure aus Orthokresol schmilzt bei 163 bis 164° C. Die aus Metakresol bei 174° C. und die aus Parakresol bei 151° C. Alle drei krystallisiren in Nadeln und sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihre wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Para-Kresotinsaures Natrium: $C^6H^3(CH^3)(OH)CO.ONa$, welches an Stelle von Natriumsalicylat angewendet wird, bildet ein weisses, krystallinisches, bitter schmeckendes Pulver, welches sich in etwa 24 Thln. Wasser löst.

Oxyphenylessigsäure: $HO.C^6H^4.CH^2—CO.OH$ (1, 4), Para-Oxyphenylessigsäure, findet sich in kleiner Menge im menschlichen Harn und in den Fäulnissproducten der Eiweisskörper. Zur Darstellung derselben führt man Phenylessigsäure (s. S. 984) durch Lösen in rauchender Salpetersäure und Eingiessen dieser Lösung in Wasser in Para-Nitrophenylessigsäure über, reducirt diese mit Zinn und Salzsäure zu Para-Amidophenylessigsäure: $NH^2.C^6H^4.CH^2—CO.OH$, und behandelt letztere mit salpetriger Säure. Farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 148° C. schmelzende Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine schwache Violettfärbung, die sofort in ein schmutziges Graugrün übergeht.

Aus dem zum Syrup eingedampften, mit Salzsäure angesäuerten Harn lässt sich die Oxyphenylessigsäure durch Aether extrahiren.

Mandelsäure: $C^6H^5.CH<^{OH}_{CO.OH}$ (Phenylglycolsäure), entsteht beim Kochen von Amygdalin mit concentrirter Salzsäure oder bei längerem Erhitzen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit verdünnter Salzsäure auf etwa 90° C., sowie beim Erwärmen von Acetophenondibromid: $C^6H^5—CO—CHBr^2$, mit Alkalien. Zu ihrer Darstellung kocht man am geeignetsten die Verbindung des Benzaldehyds mit saurem Natriumsulfit (50 Thln.) am Rückflusskühler 9 Stunden lang mit alkoholischer Cyankaliumlösung (25 Thln. KCN, 250 Thln. Alkohol von 90 Proc.), befreit die braune, das Nitril der Mandelsäure: $C^6H^5.CH(OH).CN$, enthaltende Lösung durch Destillation vom Alkohol und kocht alsdann den syrupartigen Rückstand mit Salzsäure. Aus der auf diese Weise erzielten Lösung wird die gebildete Mandelsäure durch Eindampfen zur Trockne, Ueberführen derselben in das Baryumsalz, Zerlegen des letzteren, nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol, mit Schwefelsäure und schliessliches Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Die aus Amygdalin dargestellte Mandelsäure ist optisch activ, und zwar linksdrehend. Sie bildet glänzende, bei 132,8° C. schmelzende Krystalle. Die aus Benzaldehyd und aus Acetophenondibromid dargestellte Mandelsäure ist optisch inactiv (Paramandelsäure). Sie krystallisirt in farblosen, bei 118° C. schmelzenden Tafeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch Oxydation geht sie in Benzoësäure, durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure in Phenylessigsäure (s. S. 984) über. Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure und mit Bromwasserstoffsäure auf 130 bis 140° C. wird Phenylchloressigsäure: $C^6H^5—CHCl—CO.OH$, bezüglich Phenylbromessigsäure: $C^6H^5—CHBr—CO.OH$, vom Schmelzpunkt 78° und 84° C. gebildet.

Die optisch inactive Mandelsäure (Paramandelsäure) lässt sich durch Pilze in eine Rechts- und Links-Mandelsäure zerlegen. *Penicillium glaucum* erzeugt Rechts-Mandelsäure, Schizomyceten dagegen erzeugen Links-Mandelsäure. Durch Zusammenbringen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Mandelsäure, sowie durch Erhitzen derselben auf 160° C. im geschlossenen Rohr resultirt wieder inactive Mandelsäure.

Zu den zahlreichen isomeren Säuren der Formel $C^8H^8\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ gehören:

1. Oxymesitylensäure: $C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, gebildet durch Schmelzen von Mesitylensulfosäure mit Kalihydrat bei 240 bis 250° C., krystallisirt in glänzenden, bei 179° C. schmelzenden, in Wasser kaum löslichen Nadeln. Eisenchlorid färbt die Lösung der freien Säure und die ihrer Salze tief blau.

2. Melilotsäure: $C^6H^4<^{OH}_{CH^2.CH^2—CO.OH}$ (1, 2) (Ortho-Hydrocumarsäure), findet sich theils frei, theils in Verbindung mit Cumarin im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und in den Fahamblättern. Sie entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung von Cumarin: $C^9H^6O^2$, und von Cumarsäure: $C^9H^8O^3$. Sie krystallisirt in farblosen, bei 82° C. schmelzenden Prismen, die sich in 20 Thln. Wasser lösen. Beim Destilliren geht die Melilotsäure in ihr lactidartiges Anhydrid, das bei 25° C. schmelzende Hydrocumarin: $C^9H^8O^2$, über. Eisenchlorid färbt die wässerige Melilotsäurelösung vorübergehend bläulich.

3. Meta-Hydrocumarsäure: $C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH^2.CH^2-CO.OH}$ (1, 3), entsteht aus Metacumarsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam. Prismen, bei 111° C. schmelzend.

4. Para-Hydrocumarsäure: $C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH^2.CH^2-CO.OH}$ (1, 4), Hydroparacumarsäure, findet sich in geringer Menge im menschlichen Harn. Durch Eindampfen desselben zum Syrup, Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether extrahirbar. Sie entsteht bei der Fäulniss von Fleisch und von Tyrosin, sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Paracumarsäure: $C^9H^8O^3$. Sie bildet kleine, monokline, bei 128° C. schmelzende, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blaugrau.

5. Phloretinsäure: $C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH(CH^3)-CO.OH}$ (1, 4), bildet sich neben Phloroglucin beim Erhitzen von Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$, mit Kalilauge. Sie krystallisirt in langen, bei 128 bis 130° C. schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Prismen. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

6. Tropasäure: $C^6H^5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2.OH}{CO.OH}$ (Phenylhydracrylsäure), entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Atropin, Hyoscyamin oder Scopolamin mit rauchender Salzsäure auf 120 bis 130° C., sowie bei längerem Erwärmen dieser Alkaloïde mit gesättigtem Barytwasser auf 60° C. Sie bildet feine, farblose, bei 117 bis 118° C. schmelzende Krystalle, die sich in 50 Thln. kalten Wassers lösen. Durch längeres Erhitzen mit Salzsäure oder mit Barythydrat geht sie unter Wasserabspaltung in Atropa- und in Isoatropasäure: $C^9H^8O^2$, über. Die Tropasäure ist optisch inactiv, kann jedoch durch Ueberführung in das Chininsalz in Rechts- und Links-Tropasäure gespalten werden. Rechts-Tropasäure bildet glashelle, bei 128° C. schmelzende Prismen; Links-Tropasäure schmilzt bei 123° C.

7. Atrolactinsäure: $C^6H^5-C(OH)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CO.OH}$, entsteht durch Oxydation von Hydratropasäure mit $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung, sowie durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure auf Acetophenon: $C^6H^5-CO-CH^3$, und Kochen des hierbei gebildeten Cyanids mit Natronlauge. Rhombische, ½ Mol. Krystallwasser enthaltende, wasserfrei bei 93° C. schmelzende Tafeln.

8. α-Phenylmilchsäure: $C^6H^5.CH^2.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CO.OH}$, wird gebildet durch successive Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylacetaldehyd: $C^6H^5.CH^2-COH$ (s. S. 960). Grosse, bei 97° C. schmelzende Prismen.

9. β-Phenylmilchsäure: $C^6H^5.CH(OH)-CH^2-CO.OH$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenylchlormilchsäure, das Additionsproduct der Zimmtsäure und der unterchlorigen Säure. Sie krystallisirt in farblosen, bei 94° C. schmelzenden Nadeln.

Tyrosin: $C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH^2-CH(NH^2)-CO.OH}$ (1, 4).

Das Tyrosin (Oxyphenylalanin) findet sich bisweilen im pathologischen Harn (s. S. 768), in der Cochenille, in etiolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen, in der Melasse, in der Leber (besonders bei Phosphorvergiftung), der Milz und der Pankreasdrüse des Rindes, sowie im alten Käse. Neben

Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure wird es gebildet bei der Fäulniss, sowie beim anhaltenden Kochen von Eiweissstoffen oder Horn (nicht von Leim) mit verdünnten Mineralsäuren. Um es darzustellen, kocht man 1 Thl. Hornspäne mit 4 Thln. Wasser und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers etwa 20 bis 24 Stunden lang, sättigt hierauf die Flüssigkeit mit Kalkmilch, filtrirt, dampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein und übersättigt es alsdann mit Essigsäure. Das Tyrosin scheidet sich hierdurch allmälig aus, während das Leucin etc. in Lösung bleibt; durch Umkrystallisation aus heissem Wasser oder aus ammoniakhaltigem Alkohol ist es schliesslich zu reinigen.

Synthetisch wird das Tyrosin erhalten durch Nitrirung von Phenylamidopropionsäure (s. S. 985), darauf folgende Reduction der hierdurch gebildeten 1, 4-Nitrophenylamidopropionsäure zu 1, 4-Amidophenylpropionsäure und schliessliche Behandlung der letzteren mit salpetriger Säure.

Das Tyrosin bildet seidenglänzende, büschelförmig gruppirte feine Nadeln, welche sich in etwa 2500 Thln. kalten, 150 Thln. kochenden Wassers, noch weniger in Alkohol und kaum in Aether lösen. In Ammoniak und in Aetzalkalien ist es ziemlich leicht löslich. Nach seinem Verhalten gegen Agentien, sowie nach der Synthese ist das Tyrosin als die Amidoverbindung der Hydroparacumarsäure aufzufassen. In salzsaurer Lösung dreht es den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Das Tyrosin verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen. Bei 270° C. zerfällt es in CO^2 und Oxyphenyläthylamin: $C^6H^4(OH)CH^2—CH^2.NH^2$. Von Kalilauge und von Barytwasser wird es beim Kochen nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Paraoxybenzoësäure.

Wie bereits S. 768 erwähnt, erleidet die Lösung des Tyrosins beim Kochen mit Quecksilberoxydnitratlösung eine Rothfärbung. Diese Reaction wird wesentlich verschärft durch Zusatz von wenig salpetriger Säure (mit Wasser verdünnter, rauchender Salpetersäure) zu der kochenden, mit Quecksilberoxydnitratlösung versetzten Flüssigkeit. Die kirschroth gefärbte Mischung scheidet beim Stehen dunkelrothe Flocken ab (Hoffmann).

Uebergiesst man Tyrosin in einer Porcellanschale mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich beim gelinden Erwärmen mit vorübergehend rother Farbe auf. Sättigt man alsdann nach dem Verdünnen mit Wasser die Flüssigkeit mit fein vertheiltem Baryumcarbonat, so erleidet das Filtrat auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter, neutraler Eisenchloridlösung eine schön violette Färbung. Durch letztere Reaction lässt sich Tyrosin noch in einer Verdünnung von 1 : 6000 erkennen (Piria). Froehde'sches Reagens (s. Alkaloide) löst Tyrosin mit blauer, alsbald in Violett übergehender Farbe.

Methyltyrosin s. Geoffroyin.

II. Einbasische und dreiatomige Säuren.

$$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases} \qquad C^6H^2(CH^3)\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$$

Dioxybenzoësäuren etc. — Orsellinsäure etc.

Die sechs theoretisch möglichen Dioxybenzoësäuren: $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$, sind sämmtlich bekannt; dieselben werden als α-, β-, γ-Resorcylsäure oder α-, β-, γ-Resorcincarbonsäure; Hydrochinoncarbonsäure, Gentisinsäure oder Oxysalicylsäure; Brenzcatechincarbonsäure und Protocatechusäure bezeichnet. Diese Säuren entstehen aus den drei isomeren

Dioxybenzolen durch Erhitzen mit Ammonium- oder Kaliumcarbonat und Wasser auf 130° C. Werden die Dioxybenzoësäuren über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so zerfallen sie in CO^2 und die entsprechenden zweiatomigen Phenole.

α-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2$—CO.OH + $1\frac{1}{2}H^2O$ (1, 3, 5), schmilzt bei 233° C.; sie wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. β-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2$—CO.OH + $3H^2O$ (1, 2, 4; CO.OH in 1), schmilzt bei 213° C.; wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. γ-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2$—CO.OH + H^2O (1, 2, 6; CO.OH in 1), zersetzt sich bei 150° C.; wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

Gentisinsäure: $C^6H^3(OH)^2$—CO.OH (1, 2, 5; CO.OH in 1), beim Schmelzen von Gentisin mit Kalihydrat gebildet, schmilzt bei 199° C. Eisenchlorid färbt dieselbe tief blau.

Brenzcatechincarbonsäure: $C^6H^3(OH)^2$—CO.OH + $2H^2O$ (1, 2, 3; CO.OH in 1), schmilzt bei 204° C. Eisenchlorid färbt dieselbe intensiv blau.

Guajacolcarbonsäure: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)$—CO.OH + $2H^2O$ (CO.OH : OH : O.CH^3 = 1, 2, 3), entsteht, entsprechend der Salicylsäure, durch Einwirkung von CO^2 auf Guajacolnatrium. Sie schmilzt wasserfrei bei 148 bis 150° C. Eisenchlorid färbt dieselbe blau. Antisepticum.

Protocatechusäure: $C^6H^3\left\{\begin{array}{l}(OH)^2\\ CO.OH\end{array}\right.$ (1, 3, 4; CO.OH in 1), findet sich in den Früchten von *Ilicium religiosum* und *I. anisatum*. Sie entsteht (meist neben Paraoxybenzoësäure s. S. 1004) beim Schmelzen von Kino, Guajakharz, Benzoë, Drachenblut, Myrrhe, Asa foetida, Acaroïdharz und anderen Harzen mit Kalihydrat. Sie wird ferner gebildet beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 130° C., bei der Einwirkung von Brom auf wässerige Chinasäurelösung, sowie bei der Einwirkung schmelzenden Kalihydrats auf Narceïn, Narcotin, Berberin, Hydrastin, Catechin, Vanillin, Apiin, Eugenol, Chinasäure, Bromanissäure, Bromparaoxybenzoësäure, Para- und Metakresolsulfosäure etc. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in Nadeln oder Blättern, welche sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Sie schmilzt bei 199° C. Bei noch höherer Temperatur zerfällt die Protocatechusäure in CO^2 und Brenzcatechin. Eisenchlorid färbt ihre Lösung blaugrün; auf Zusatz von wenig Sodalösung geht die Färbung in Blau, auf weiteren Zusatz in Roth über. Eisenoxydulsalze rufen eine violette Färbung hervor. Die Protocatechusäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung.

Von der Protocatechusäure leiten sich ab: die Methylprotocatechusäure oder Vanillinsäure (s. S. 964), die Isovanillinsäure (aus Protocatechusäure, KOH und CH^3J darstellbar, Schmelzpunkt 250° C.) und die Dimethylprotocatechusäure oder Veratrumsäure:

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ CO.OH & (1)\end{array}\right. \qquad C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}O.CH^3 & (4)\\ OH & (3)\\ CO.OH & (1)\end{array}\right. \qquad C^6H^3\left\{\begin{array}{ll}O.CH^3 & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ CO.OH & (1)\end{array}\right.$$

Vanillinsäure   Isovanillinsäure   Veratrumsäure.

Die Veratrumsäure findet sich gebunden an Veratrin im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*), aus dem sie sich mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausziehen lässt. Zur weiteren Gewinnung versetzt man den alkoholischen Auszug mit Kalkmilch, filtrirt, und destillirt den Alkohol ab. Hierbei scheidet sich das Veratrin aus, wogegen das veratrumsaure Calcium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Salzsäure kann alsdann die freie Säure abgeschieden und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Veratrumsäure wird ferner gebildet bei der Spaltung des Pseudaconitins und des sogenannten, in Wasser löslichen Veratrins, sowie bei der Oxydation von Papaverin, von Methylkreosol (s. S. 946) und von Methyleugenol: $C^6H^3\begin{cases}C^3H^5\\(OCH^3)^2\end{cases}$, mittelst Kaliumpermanganat. Sie bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 2100), bei 179,5° C. schmelzende Nadeln. Mit überschüssigem Baryumhydrat erhitzt, zerfällt sie in Veratrol (s. S. 938) und CO^2. Mit Eisenchlorid giebt die Veratrumsäure keine Färbung.

Methylenprotocatechusäure: $C^6H^3\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>CH^2 \\ \quad CO.OH$, Piperonylsäure, findet sich in geringer Menge in der Cotorinde. Siehe Piperin.

Oxymandelsäure: $HO.C^6H^4—CH<^{OH}_{CO.OH}$, findet sich im Harn bei acuter Leberatrophie und bei Phosphorvergiftung. Dieselbe kann dem zum Syrup eingedampften und dann mit Salzsäure angesäuerten Harn durch Aether entzogen werden. Lange, glänzende, bei 162° C. schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwerer löslich sind als die Paraoxyphenylessigsäure (s. S. 1005) und die Parahydrocumarsäure (s. S. 1007).

Dioxyphenylessigsäure: $C^6H^3(OH)^2—CH^2.CO.OH$, Homogentisinsäure, kommt im Alkaptonharn vor, welchem sie, ebenso wie die gleichfalls daraus isolirte Trioxyphenylessigsäure: $C^6H^2(OH)^3—CH^2.CO.OH$, Uroleucinsäure, die Fähigkeit ertheilt, stark reducirend zu wirken und sich auf Alkalizusatz, unter Sauerstoffaufnahme, rasch braun zu färben. Beide Säuren können dem stark angesäuerten Harn durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden.

Die Dioxyphenylessigsäure krystallisirt mit 1 Mol. H^2O in farblosen, leicht verwitternden Prismen, die wasserfrei bei 146 bis 147° C. schmelzen. Bei 100° C. geht sie in ihr sublimirbares Anhydrid über. Eisenchlorid färbt sie vorübergehend blau. Wirkt auf Fehling'sche Kupferlösung und auf ammoniakalische Silberlösung stark reducirend.

Die Trioxyphenylessigsäure krystallisirt in milchweissen, bei 130,3° C. schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche ebenfalls stark reducirend wirken. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch braun.

Orsellinsäure: $C^6H^2(CH^3)\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$, entsteht aus dem in verschiedenen Flechten der Gattung *Lecanora* und *Roccella* enthaltenen Erythrin: $C^{20}H^{22}O^{10} + 1\frac{1}{2}H^2O$, einer ätherartigen Verbindung der Orsellinsäure mit Erythrit (s. S. 260), sowie aus der in den gleichen Flechten vorkommenden Lecanorsäure: $C^{16}H^{14}O^7 + H^2O$ (Orsellsäure oder Diorsellinsäure), durch Kochen mit Kalk- oder Barytwasser. Die Orsellinsäure bildet bitter schmeckende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die bei 176° C. schmelzen und dabei in CO^2 und Orcin: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$, zerfallen. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung.

Zu den einbasischen und dreiatomigen Säuren zählen ferner die Verbindungen der Formel $C^9H^{10}O^4$ oder $C^8H^7\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$, die Everninsäure, die Hydrokaffeesäure und die Hydroumbellsäure (s. dort).

III. Einbasische und vieratomige Säuren.

Von einbasischen und vieratomigen Säuren sind bis jetzt vier näher bekannt, die Pyrogallocarbonsäure: $C^6H^2(OH)^3CO.OH$, die Phloroglucincarbonsäure: $C^6H^2(OH)^3CO.OH$ (durch Erwärmen von Pyrogallol, bezüglich Phloroglucin mit Kaliumbicarbonatlösung darstellbar), die Oxyhydrochinoncarbonsäure: $C^6H^2(OH)^3CO.OH$, als Triäthylverbindung aus dem Aesculetin (s. dort) darstellbar, und die Gallussäure: $C^6H^2(OH)^3CO.OH + H^2O$.

Gallussäure: $C^7H^6O^5 + H^2O$ oder $C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\ CO.OH\end{cases} + H^2O$

(1, 3, 4, 5; CO.OH in 1).

Moleculargewicht: 188.

(In 100 Theilen, C: 44,68; H: 3,19; O: 42,55; H^2O: 9,58.)

Syn.: *Acidum gallicum*, Trioxybenzoësäure.

Geschichtliches. Die Gallussäure ist zuerst von Scheele (1785) im reinen Zustand dargestellt und später von Pelouze (1834) und von Liebig (1834) analysirt und näher untersucht worden.

Die Gallussäure findet sich fertig gebildet im chinesischen Thee, in den Bärentraubenblättern, im Sumach (den jüngeren Zweigen von *Rhus coriaria*), in den Arnicablüthen, der Granatwurzelrinde, in den Wurzeln von *Veratrum album*, *Helleborus niger*, *Colchicum autumnale*, *Cephaëlis ipecacuanha*, in den Divi-Divi-Schoten (Frucht von *Caesalpinia coriaria*), in den Galläpfeln, in den Algarobillafrüchten etc.

Sie entsteht aus der Gallusgerbsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie beim Schimmeln oder Gähren ihrer wässerigen Lösung. Künstlich wird sie gebildet beim Kochen von Dijodsalicylsäure: $C^6H^2J^2(OH)-CO.OH$, mit Kalilauge oder beim Schmelzen von Bromprotocatechusäure: $C^6H^2Br(OH)^2-CO.OH$, mit Kalihydrat.

Darstellung. Zur Darstellung der Gallussäure koche man 1 Thl. rohe Gallusgerbsäure oder 2 Thle. grob gepulverter chinesischer Galläpfel mit 6 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, 5 Thle. Wasser) 15 Minuten lang, colire die heisse Flüssigkeit und stelle sie 1 bis 2 Tage bei Seite. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind alsdann zu sammeln, auszupressen und aus kochendem Wasser, unter Zufügen von etwas Thierkohle, umzukrystallisiren.

Die Darstellung der Gallussäure kann auch derartig ausgeführt werden, dass man grob gepulverte Galläpfel mit Wasser zu einem Brei anrührt und letzteren unter Ergänzung des verdunstenden Wassers bei 20 bis 30^0 so lange stehen lässt, bis nach einigen Wochen eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit in verdünnter Leimlösung nur noch einen geringen Niederschlag erzeugt. Hierauf koche man die Masse mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser aus und reinige die aus dem colirten Auszug sich allmälig ausscheidende Gallussäure, wie oben erörtert.

Eigenschaften. Die Gallussäure bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende Nadeln von herbem, säuerlichem Geschmack. Sie löst sich in 130 Thln. kalten und in 3 Thln. kochenden Wassers zu einer schwach sauer

reagirenden Flüssigkeit. In Alkohol (1 : 5) und in Aether (1 : 40) ist sie leichter löslich. Bei 100⁰ verliert sie ihr Krystallwasser; bei 200⁰ schmilzt sie und zerfällt bei etwas höherer Temperatur in CO^2 und Pyrogallol (siehe S. 948).

Durch Erwärmen mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 140⁰ C. geht die Gallussäure in Rufigallussäure: $C^{14}H^8O^8 + 2H^2O$, ein Derivat des Anthracens: $C^{14}H^{10}$, über. Salpetersäure verwandelt in der Wärme die Gallussäure in Oxalsäure. Chlor, sowie Salzsäure und Kaliumchlorat zersetzen sie in tief greifender Weise (vergl. S. 487). Brom führt sie in Monobrom- und in Dibromgallussäure über. Die durch Zusammenreiben von Gallussäure mit überschüssigem Brom gebildete Dibromgallussäure: $C^6Br^2(OH)^3—CO.OH + H^2O$, krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen, bei 140⁰ C. schmelzenden Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser sind. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Als Gallobromol arzneilich empfohlen.

Nascirender Wasserstoff (Zinkpulver in ammoniakalischer Lösung) führt die Gallussäure in Salicylsäure und schliesslich in Benzoësäure über. Acetylchlorid erzeugt beim Kochen Triacetylgallussäure: $C^6H^2(O.C^2H^3O)^3—CO.OH$, die in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirt.

In wässeriger Lösung scheidet die Gallussäure aus Gold- und Silbersalzlösungen die Metalle ab. In Eisenoxydsalzlösungen bewirkt sie einen blauschwarzen Niederschlag; oxydfreie Eisenoxydulsalzlösungen rufen keine Färbung hervor. In ammoniakalischer Pikrinsäurelösung ruft sie zunächst eine Rothfärbung hervor, die jedoch alsbald in Grün übergeht. Leim-, Eiweiss- und Alkaloidlösungen werden durch Gallussäure nicht gefällt, ebenso wenig Fehling'sche Kupferlösung reducirt. Beim Schütteln mit Cyankaliumlösung tritt eine Rothfärbung auf. — Unterschiede von der Gallusgerbsäure. Bleibt die wässerige Lösung der Gallussäure längere Zeit mit der Luft in Berührung, so findet unter Braunfärbung allmälig Zersetzung statt.

Bei der Sättigung mit Carbonaten wird in der Gallussäure nur das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ersetzt — Gallate —; Aetzalkalien vermögen jedoch darin, in Folge ihres Charakters als dreiatomiges Phenol, 1, 2, 3 und 4 Atome Wasserstoff durch einwerthiges Metall zu ersetzen; letztere Verbindungen sind jedoch nur wenig beständig. Bei Gegenwart von überschüssiger alkalischer Basis färben sich dieselben, in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, rasch braun.

Die Gallussäure dient zur Darstellung der Pyrogallussäure (s. S. 948), sowie in der Photographie zum Entwickeln der Bilder.

Basisch-Aluminiumgallat, Gallal, entsteht als ein amorpher, voluminöser Niederschlag beim Fällen von Aluminiumsulfatlösung mit Gallussäure, deren Lösung annähernd mit Natronlauge neutralisirt ist. Durch Ammoniak lässt sich der an sich in Wasser unlösliche Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen, wasserlöslich machen. Beim Verdunsten einer derartigen Lösung bei mässiger Wärme, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniak, resultirt eine bräunliche, amorphe Masse, die in Wasser löslich ist.

Wismuthgallat: $C^6H^2(OH)^3—CO.O(BiO) + H^2O$, Dermatol. Zur Darstellung dieses Antisepticums löse man a) 48 Thle. neutralen Wismuthnitrats: $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$, in 150 Thln. Essigsäure von 30 Proc., verdünne diese Lösung mit der 3 bis 4 fachen Menge Wasser und füge ihr alsdann unter Umrühren die noch warme Lösung von 19 Thln. Gallussäure in 800 Thln. Wasser zu. Der entstandene Niederschlag werde alsdann zunächst durch Decantiren und hierauf auf dem Filter mit lauwarmem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt und mit Schwefelsäure

und Eisenvitriol keine Salpetersäurereaction mehr liefert. Der Niederschlag werde schliesslich bei mässiger Wärme getrocknet.

b) Das aus 484 Thln. neutralen Wismuthnitrats dargestellte Wismuthhydroxyd (s. S. 977) werde im feuchten Zustand mit 188 Thln. Gallussäure, die zuvor in erwärmtem Alkohol gelöst ist, zusammengebracht und die Mischung so lange erwärmt, bis die Masse gleichmässig gelb geworden ist und die überstehende Flüssigkeit kaum noch sauer reagirt. Hierauf werde der Niederschlag gesammelt, mit wenig lauwarmem Wasser gewaschen und schliesslich bei mässiger Wärme getrocknet.

Das Wismuthgallat bildet ein schwefelgelbes, ziemlich schweres, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver. Natronlauge löst es leicht mit gelber Farbe auf; diese Lösung färbt sich durch Aufnahme von Sauerstoff alsbald roth.

Das Präparat enthalte möglichst annähernd 56,4 Proc. Bi^2O^3. Ueber die sonstige Prüfung siehe Wismuthsalicylat.

Jod-Wismuthgallat: $C^6H^2(OH)^3CO.OBi<^{OH}_{J}$, Airol, ist ein graugrünes, antiseptisch wirkendes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich an feuchter Luft allmälig roth färbt. In Mineralsäuren und Aetzalkalien ist es leicht löslich. Zur Darstellung dieses Präparats erwärmt man Wismuthgallat (Dermatol) mit Jodwasserstoffsäure, bis die gelbe Farbe vollständig in Graugrün übergegangen ist, oder man digerirt frisch gefälltes Wismuthoxyjodid: $BiOJ$, mit Gallussäure.

Gallussäureanilid: $C^6H^2(OH)^3CO.[HN.C^6H^5]$, Gallanol, entsteht, entsprechend dem Acetanilid, beim Kochen von Gallussäure oder von Tannin mit Anilin. Das Reactionsproduct werde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und alsdann aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Farblose, bei 205° C. schmelzende Krystalle, welche schwer löslich in siedendem Wasser und in Alkohol sind. Arzneilich empfohlen.

Gallusgerbsäure.

Syn.: *Acidum tannicum*, Tannin, Digallussäure, Gerbsäure.

Geschichtliches. Die Gallusgerbsäure wurde bereits gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Devreux und von Seguin als ein eigenthümlicher Bestandtheil der Galläpfel unterschieden, jedoch erst von Berzelius im reinen oder nahezu reinen Zustand dargestellt. Ihre chemische Natur und ihre Beziehungen zur Gallussäure sind besonders durch Pelouze, Liebig, Strecker, Rochleder, Hlasiwetz und in neuerer Zeit (1872) besonders durch Schiff erforscht worden.

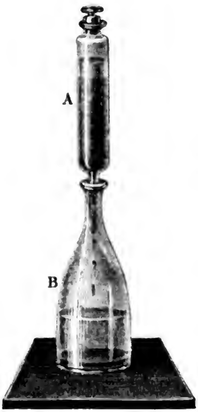
Vorkommen. Die Gallusgerbsäure findet sich besonders in den von *Cynips gallae tinctoriae* auf den Blattknospen und jüngsten Aesten von *Quercus lusitanica var. tinctoria* erzeugten kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*) (bis zu 60 und 70 Proc.), den durch den Stich von *Aphis chinensis* auf den Blattstielen und Zweigen von *Rhus semialata* erzeugten chinesischen oder japanesischen Galläpfeln (etwa 70 Proc.), sowie in den durch *Cynips Quercus* an den Fruchtbechern und der Frucht von *Quercus pedunculata* und *Qu. sessiliflora* hervorgerufenen ungarischen

Galläpfeln, den Knoppern (etwa 30 Proc.). Auch in dem Sumach (siehe S. 1011), in den Myrobalanen, in den Algarobillafrüchten etc. ist Gallusgerbsäure enthalten.

Aus Gallussäure wird Digallussäure gebildet durch Erhitzen derselben mit Phosphoroxychlorid auf 100 bis 120° C., sowie beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit wenig Arsensäure. Eine der Digallussäure sehr ähnliche Verbindung entsteht beim Erhitzen von Gallussäureäthyläther mit Brenztraubensäure und concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad.

Darstellung. a) Aus kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*). 10 Thle. grob gepulverter Galläpfel werden in einer Flasche oder geeigneter in einem Verdrängungsapparate*) (Fig. 92) mit einem Gemisch aus 12 Thln. Aether und 3 Thln. Alkohol übergossen, nach zweitägigem Stehen werde die gebildete Lösung von dem Rückstand getrennt und letzterer alsdann abermals mit etwa 10 Thln. obigen Aether-Alkohols extrahirt. Die auf diese Weise erzielten, mit einander gemischten und filtrirten Auszüge versetze man hierauf mit $^1/_3$ ihres Volumens Wasser, schüttle das Gemisch in einem Scheidetrichter wiederholt tüchtig durch und überlasse es schliesslich der Ruhe. Es pflegen sich hierbei gewöhnlich drei Schichten zu bilden, von denen die untere wässerige den grössten Theil der Gallusgerbsäure enthält, während in den darauf schwimmenden ätherischen Schichten, neben kleinen Mengen von Gallusgerbsäure, besonders Farbstoffe, Harze, Fett, Gallussäure etc. in Lösung bleiben. Nach vollständiger Klärung trenne man die untere wässerige Schicht von den beiden oberen, lasse die Lösung unter Umrühren im Wasserbad bei mässiger Wärme verdunsten und zerreibe schliesslich den trockenen Rückstand zu einem sehr feinen Pulver.

Fig. 92.



Aus den ätherischen Schichten lässt sich durch abermaliges Ausschütteln mit Wasser oder durch Abdestilliren des Aether-Alkohols, nach vorhergegangenem Zusatz von etwas Wasser, eine weitere Menge Gerbsäure, jedoch von etwas geringerer Reinheit als die zuerst erhaltene, gewinnen.

Die Gallusgerbsäure resultirt in noch etwas grösserer Reinheit, wenn man die durch Ausschütteln erzielte wässerige Tanninlösung vor dem Eindampfen nochmals mit Aether durchschüttelt und erst dann, nach abermaliger vollständiger Klärung, die untere wässerige Schicht bei mässiger Wärme eintrocknet.

*) Der Verdrängungsapparat ist in der Weise zu beschicken, dass man, nach Verschluss der unteren Oeffnung von *A* mit einem losen Baumwollenpfropfen, auf letzteren zunächst eine Schicht pulverfreier, grob zerstossener Galläpfel bringt und auf diese dann die übrigen, etwas feiner zerstossenen Galläpfel schüttet. Hierauf werde von dem Aether-Alkohol in (*A*) so viel eingegossen, dass die Galläpfel, nachdem sie sich vollständig damit durchzogen haben, noch von einer 1 ccm hohen Flüssigkeitsschicht bedeckt sind. Sodann werde (*A*) mit einem Stopfen fest verschlossen und letzterer erst dann geöffnet, wenn die Flüssigkeit nach (*B*) abfliessen soll.

b) Aus chinesischen Galläpfeln (*Gallae chinenses*). Der aus 10 Thln. grob gepulverter chinesischer Galläpfel durch zweimalige Extraction mit Aether-Alkohol erhaltene Auszug (vergl. oben) werde mit 2 bis 3 Thln. Wasser versetzt und alsdann durch Destillation im Wasserbad von Alkohol und Aether möglichst befreit. Der Destillationsrückstand werde hierauf unter öfterem Umrühren bei mässiger Temperatur zur Trockne gebracht, sodann in der $1^1/_2$- bis 2fachen Menge Wassers gelöst, die Lösung bei 50 bis 60° C. bis zur vollständigen Klärung erwärmt und endlich nach dem Erkalten filtrirt. Die auf diese Weise erzielte klare Lösung ist zur Entfernung von etwas Gallussäure etc. mit $^1/_2$ Vol. Aether auszuschütteln, die wässerige Schicht alsdann abermals bei mässiger Wärme zu verdunsten und der Rückstand nach dem vollständigen Austrocknen zu einem feinen Pulver zu zerreiben.

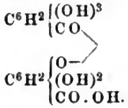
Um das Tannin locker und leicht zerreiblich zu machen, füge man der bis zum dicken Syrup eingedampften Lösung eine kleine Menge alkoholhaltigen Aethers zu, breite dann die Lösung in dünner Schicht auf flachen Gefässen aus und trockne sie an einem 50 bis 60° C. warmen Ort aus.

Das sogenannte lockere Krystalltannin, *Acidum tannicum levissimum*, welches sich im Handel in lockeren, blätterigen, schneeballartigen Massen findet, verdankt seine scheinbar krystallinische Beschaffenheit nur der Art und Weise, in der es getrocknet wird. Zu seiner Bereitung versetzt man die syrupösen Tanninlösungen mit wenig alkoholhaltigem Aether, streicht sie alsdann in dünner Schicht auf Bleche und trocknet hierauf die Masse in einem auf etwa 50° C. erwärmten Ofen, in welchem eine schwache Luftverdünnung hergestellt wird, vollständig aus.

Das sogenannte compacte Krystalltannin, welches im Handel in feinen Fäden oder in gelben bis gelblichbraunen nadelförmigen Massen vorkommt, wird in der Weise bereitet, dass man die wässerige Tanninlösung soweit eindampft, dass der Verdampfungsrückstand sich nach dem Erkalten zerbrechen lässt. Diese Masse wird sodann in doppelwandige, mit Dampf zu heizende Kessel, deren Boden durchlöchert ist, gebracht. Durch jene am Boden des Kessels befindlichen feinen Oeffnungen tritt dann das erwärmte und dadurch wieder erweichte Tannin aus und spinnt sich, da der Kessel etwa 5 m vom Boden entfernt aufgestellt ist, zu einem feinen Faden aus. Diese Tanninfäden werden während des Herabfallens durch Erwärmung des Fallraums getrocknet und hierauf auf einem rotirenden Cylinder aufgewickelt. Von letzterem wird dann das fertige Präparat in langen Fäden abgenommen und schliesslich zerkleinert.

Die nach obigen Bereitungsweisen resultirende Gallusgerbsäure besteht im Wesentlichen aus einer anhydridartigen Verbindung der Gallussäure, der sogenannten Digallussäure: $C^{14}H^{10}O^9$, der kleine Mengen anderer Gerbsäuren und anscheinend auch wechselnde Mengen eines Digallussäure-Glycosids, d. h. einer Verbindung der Digallussäure mit Traubenzucker, beigemengt sind. Vielleicht in Folge letzterer Beimengung lenkt die wässerige Tanninlösung den polarisirten Lichtstrahl gewöhnlich nach rechts ab. Ob die in den Galläpfeln selbst enthaltene Gerbsäure ausschliesslich aus letzterem, jedenfalls sehr leicht zersetzbaren und schon theilweise bei seiner Darstellung und Reinigung zerfallenden Digallussäure-Glycosid besteht, oder, wie es wahrscheinlicher ist, bereits aus einem Gemenge desselben mit freier Digallussäure, ist noch unentschieden. Die frühere, besonders von Strecker vertretene

Ansicht, dass die käufliche Gallusgerbsäure aus einem Glycosid der Formel $C^{27}H^{22}O^{17}$ bestehe, hat sich nicht bestätigt, da die aus dem Tannin abspaltbaren Zuckermengen sich je nach der Darstellung desselben als sehr **kleine** und sehr wechselnde erwiesen. Die Constitution der Digallussäure, welche die Hauptmenge des reinen, käuflichen Tannins ausmacht, dürfte vielleicht durch nachstehende, eine einbasische und sechsatomige Säure repräsentirende Formel auszudrücken sein:



Sie erscheint hiernach als 2 Mol. Gallussäure minus 1 Mol. Wasser. In der Gleichung:

$$2\,C^7H^6O^5 - H^2O = C^{14}H^{10}O^9$$

dürfte daher die nach Schiff realisirbare Umwandlung von Gallussäure in Gallusgerbsäure (Digallussäure) (siehe oben) einen Ausdruck finden, ebenso wie die leichte Umwandlung der Gallusgerbsäure in Gallussäure durch die Gleichung:

$$C^{14}H^{10}O^9 + H^2O = 2\,C^7H^6O^5$$

zu veranschaulichen sein würde.

Eigenschaften. Die Gallusgerbsäure bildet eine farblose oder schwach gelbliche, leicht zerreibliche, amorphe Masse von stark adstringirendem, jedoch nicht bitterem Geschmack. Am Licht erleidet sie, selbst in verschlossenen Gefässen, eine Gelb- bis Braunfärbung. Bei weniger sorgfältiger Darstellung besitzt die Gallusgerbsäure einen eigenthümlichen Geruch und mehr oder minder gelbe bis braune Farbe. Sie löst sich in etwa 1 Thl. Wasser, 8 Thln. Glycerin und in 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. zu einer gelblich gefärbten, Lackmus röthenden Flüssigkeit. Von Aether wird sie nur dann gelöst, wenn derselbe Wasser oder Alkohol enthält. Reiner Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, fette und ätherische Oele (Bittermandelöl ausgenommen) lösen sie nicht. Essigäther löst beträchtliche Mengen von Gallusgerbsäure. Bei Luftabschluss lässt sich die wässerige Tanninlösung längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren, bei Luftzutritt nimmt sie unter Aufnahme von Sauerstoff allmälig eine dunklere Färbung an, gleichzeitig findet Bildung von Zucker, von Gallussäure und zuweilen auch von Ellagsäure: $C^{14}H^6O^8 + 2\,H^2O$ (siehe unten), statt. Kaliumacetat, Chlorkalium, Chlornatrium und viele andere Salze, sowie die starken Mineralsäuren scheiden die Gerbsäure aus ihren nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen ab.

Beim Erwärmen färbt sich die Gallusgerbsäure bei 150 bis 160° C. dunkler, bei 210 bis 215° C. zerfällt sie in CO^2, Pyrogallol und zurückbleibende Melangallussäure: $C^6H^4O^2$. Gegen concentrirte Schwefel-

säure und Salpetersäure verhält sie sich wie die Gallussäure (s. S. 1012). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie mit Kalilauge geht sie in Gallussäure über. Chlor, Brom, Chromsäure, Braunstein, Kaliumpermanganat etc. zersetzen die Gerbsäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung nicht näher charakterisirter Verbindungen. Jod wird von Gerbsäurelösung in beträchtlicher Menge aufgenommen zu einer rothbraun gefärbten Flüssigkeit, in welcher durch Stärkekleister kein freies Jod mehr nachweisbar ist. Fügt man der mit Jodlösung versetzten Tanninlösung Ammoniak zu, so tritt eine intensive Rothfärbung auf.

Reine, oxydfreie Eisenoxydulsalze färben Gerbsäurelösung zunächst nicht, alsbald tritt jedoch eine violette Färbung auf und entsteht allmälig auch ein blauschwarzer, äusserst fein vertheilter Niederschlag. Mit Eisenoxydsalzen liefert sie einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd. Bei sehr grosser Verdünnung der beiderseitigen Lösungen entsteht nur eine blaue, klare Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit unter Abscheidung dunkler Flocken und Bildung von Eisenoxydulsalz grün färbt. Die in Wasser löslichen Salze der Vanadinsäure rufen in Gerbsäurelösung ebenfalls einen blauschwarzen Niederschlag hervor. Die Auflösungen der meisten Pflanzenbasen, sowie die verschiedener Bitterstoffe werden durch Gerbsäure gefällt. In gleicher Weise werden gefällt die Lösungen von Stärkemehl, Eiweiss und Leim. Der in Leimlösung erzeugte Niederschlag, sowie das Einwirkungsproduct von Gallusgerbsäure auf thierische Haut widerstehen jedoch nur wenig der Fäulniss; die Gallusgerbsäure ist daher zur Herstellung von gutem Leder nicht brauchbar: das damit dargestellte Leder zeigt „einen leeren Griff". Auch die Salze der meisten Schwermetalle erzeugen mit Tanninlösung Niederschläge der entsprechenden gerbsauren Salze — Tannate —. Dieselben besitzen, ebenso wie die in Wasser löslichen Alkalitannate, nur eine sehr geringe Beständigkeit und meist eine sehr wechselnde Zusammensetzung. Die mit verdünnten Alkalicarbonatlösungen versetzte Auflösung von Gerbsäure färbt sich an der Luft bald grün, die mit Kalkwasser versetzte blau und die mit Barytwasser vermischte blaugrün. Auf alkalische Kupferlösung, sowie auf Silber- und Goldsalzlösungen wirkt Gerbsäure reducirend ein.

Anwendung. Die Gallusgerbsäure dient als Adstringens zu arzneilichen Zwecken. Sie findet ferner in ausgedehntem Maasse Verwendung in der Färberei, in der Tintenfabrikation, sowie zum Klären des Biers. Ihre wässerige Lösung (1 : 10), sowie auch ein directer Auszug von Galläpfeln (*Tinctura gallarum*, aus 1 Thl. gepulverten Galläpfeln und 5 Thln. verdünnten Alkohols bereitet) dienen als Reagentien auf Eisenoxydsalze und auf Alkaloide.

Prüfung. Die Gallusgerbsäure bilde ein gelblichweisses, möglichst geruchloses Pulver oder eine gelbliche, scheinbar krystallinische Masse (vergl. oben). Beim Erhitzen bei Luftzutritt verbrenne sie (1 g) bis auf einen

unwägbaren Rückstand. Die 1 : 10 bereitete wässerige Lösung sei vollkommen klar und nur von weingelber Farbe. Auch in Alkohol (1 : 10) löse sich die Gerbsäure klar auf, und es verursache ein Zusatz von Aether in letzterer Lösung keine Trübung. Das Gleiche sei der Fall, wenn 2 ccm der wässerigen Tanninlösung (1 : 5) mit 2 ccm Alkohol von 90 Proc. und 1 ccm Aether gemischt werden. Bei 100° C. verliere das Tannin höchstens 12 Proc. an Gewicht.

Aluminiumtannat, Tannal, resultirt als ein gelbgrauer, amorpher Niederschlag beim Zusammenbringen von Aluminiumsulfat- und Tanninlösung, die zuvor mit Ammoniak neutralisirt ist. Das an sich in Wasser unlösliche Aluminiumtannat kann, nach dem Auswaschen, durch Zusatz von Weinsäure und Verdunsten der Lösung bei gelinder Wärme wasserlöslich gemacht werden: *Aluminium tannico-tartaricum, Tannalum solubile.*

Aluminium borico-tannicum, Cutal, wird als graugelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn 5 Thle. wässeriger Tanninlösung (1 : 4) und 80 Thle. wässeriger Boraxlösung (1 : 19) unter Umrühren in eine Lösung von 3 Thln. Aluminiumsulfat in 12 Thln. Wasser eingetragen werden. Wird 1 Thl. des so erhaltenen, sorgfältig ausgewaschenen und bei mässiger Wärme getrockneten Niederschlags in 10 Thle. einer Weinsäurelösung, welche in 100 Thln. 12 Thle. Weinsäure enthält, eingetragen, so löst sich derselbe auf und es resultirt beim Verdunsten dieser Lösung bei mässiger Wärme ein in Wasser lösliches Präparat: *Aluminium borico-tannico-tartaricum* *).

Quecksilberoxydultannat, *Hydrargyrum tannicum oxydulatum*, bildet ein geruch- und geschmackloses, braungrünes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch starke Salzsäure wird es unter Abscheidung von Quecksilberchlorür, durch ätzende und kohlensaure Alkalien unter Abscheidung von Quecksilber gelöst.

Zur Darstellung des Quecksilberoxydultannats verreibe man 50 Thle. frisch bereiteten, oxydfreien, sehr fein gepulverten Mercuronitrats so lange mit 30 Thln. Tannin und 50 Thln. Wasser, bis die Masse vollständig gleichmässig geworden ist. Letztere werde dann mit Wasser verdünnt, durch Decantiren so lange ausgewaschen, bis in dem Waschwasser keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist, und der Niederschlag schliesslich, geschützt vor Licht, bei 20 bis 30° C. getrocknet. Ausbeute circa 60 Thle.

Das Präparat sei vollständig flüchtig und gebe an Wasser keine Salpetersäure (Prüfung mit H^2SO^4 und $FeSO^4$-Lösung) ab. Zur Bestimmung des 40 bis 50 Proc. Hg betragenden Quecksilbergehalts digerire man 0,5 bis 1 g des Präparats mit 1 g bis 2 g Salzsäure von 25 Proc. und 5 bis 10 g Alkohol und bringe das ausgeschiedene Hg^2Cl^2 auf einem gewogenen Filter, nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen bei 100° C., zur Wägung.

Das Quecksilberoxydultannat, welches arzneilich empfohlen ist, werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

---

*) *Aluminium borico-tartaricum*, Boral, wird als Antisepticum erhalten durch Lösen von 1 Thl. Aluminiumborat in 10 Thln. Weinsäurelösung (1 : 10) und Verdunsten dieser Lösung bei 30 bis 40° C. Weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver. Das hierzu erforderliche Aluminiumborat wird durch Umsetzung von Borax (3 Mol.) mit Aluminiumsulfat (1 Mol.) und Auswaschen des Niederschlages erhalten.

Aluminium boro-formicicum resultirt beim Auflösen von möglichst viel frisch gefällten Aluminiumhydroxyds in einer erwärmten Lösung von 1 Thl. Ameisensäure und 2 Thln. Borsäure in 6 bis 7 Thln. Wasser und Verdunsten dieser Lösung bei mässiger Wärme. Weisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Pulver.

Pentacetyldigallussäure: $C^{14}H^{5}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{9}$, resultirt beim einstündigen Kochen von Tannin mit Essigsäureanhydrid. Kugelige Krystallaggregate (aus Alkohol), die bei 137° C. schmelzen; fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

Diacetyldigallussäure: $C^{14}H^{8}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{9}$, **Tanningen**, wird als Adstringens arzneilich empfohlen. Das Tanningen, dessen Bereitungsweise bisher nicht genau bekannt ist *), bildet ein gelblichgraues, geruch- und geschmackloses, bei 187 bis 190° C. schmelzendes Pulver. Unter Wasser erweicht es schon gegen 50° C. zu einer fadenziehenden Masse. In Wasser ist es kaum löslich, ebenso in Aether. Von kaltem Alkohol, von verdünnten Lösungen von Natriumphosphat, Natriumcarbonat und Borax wird es leicht gelöst. Gegen Eisenoxydsalze verhält es sich ähnlich wie das Tannin.

Ellagsäure: $C^{14}H^{6}O^{8} + 2H^{2}O$, findet sich in geringer Menge in der Granatwurzelrinde, in der Tormentillwurzel und in den Galläpfeln. Sie bildet ferner einen Hauptbestandtheil der unter dem Namen **Bezoare** bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart — **Bezoarsäure** —. Sie wird gebildet bei Einwirkung von Luft auf Gerbsäure- und Gallussäurelösung; bei Einwirkung von Phosphorchlorid, von Jod und Wasser und von Arsensäure auf Gallussäure; bei der Zersetzung von Gallussäureäthyläther mit Natriumcarbonat, sowie durch Zersetzung der Granatwurzel- und der Ellagengerbsäure (s. dort). Sie bildet ein blassgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol nur sehr schwer löslich ist. Bei 100° C. verliert sie 2 Mol. Krystallwasser. Ihre intensiv gelb gefärbten Lösungen in Aetzalkalien färben sich an der Luft blutroth. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen dunkelblau. Löst man wenig feste Ellagsäure in Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, so tritt nach einigen Secunden eine blutrothe Färbung auf. Auf Zusatz von Wasser geht letztere Färbung in Rosa über.

Dividivigerbsäure (Ellagengerbsäure): $C^{14}H^{10}O^{10}$. Die Schoten des in Südamerika wachsenden Strauches *Caesalpinia coriaria* enthalten unter der Epidermis der Schale reichliche Mengen eines Gerbstoffs, welcher die Anwendung dieser Schoten in der Färberei veranlasst hat. Dieser Gerbstoff bildet eine amorphe, leicht zerreibliche, bräunliche Masse, deren Lösung durch Eisenoxydsalze blauschwarz gefällt wird. Durch Erhitzen mit Wasser auf 108 bis 110° C., sowie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht er in Ellagsäure über.

Mit der Gerbsäure der Dividivischoten ist die Gerbsäure der **Myrobalanen**, der aus Indien kommenden birnförmigen Früchte einer Terminaliaart, sowie die der **Algarobilla**, der Früchte mehrerer chilenischer Caesalpiniaceen, identisch.

Von den übrigen Gerbsäuren wird später die Rede sein.

Chinasäure: $C^{7}H^{12}O^{6} + H^{2}O$ oder $C^{6}H^{7}\begin{cases}(OH)^{4}\\ CO.OH\end{cases} + H^{2}O$, findet sich an Calcium und an Chinabasen gebunden zu 5 bis 8 Proc. in den ächten Chinarinden. Sie kommt ferner vor in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut, in *Galium Mollugo* und wahrscheinlich noch in vielen anderen Pflanzen. Zur Darstellung macerirt man gepulverte Chinarinde 2 bis 3 Tage lang mit kaltem

*) Es soll durch Erhitzen von Tannin mit Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Eisessig oder Essigäther, am Rückflusskühler, Eingiessen des Reactionsproducts in Wasser und Auswaschen der ausgeschiedenen Masse mit warmem Wasser erhalten werden.

Wasser, fügt alsdann etwas Kalkmilch zu, filtrirt und dampft zum Syrup ein. Das nach längerem Stehen ausgeschiedene chinasaure Calcium: $(C^7H^{11}O^6)^2Ca + 10H^2O$, ist durch Umkrystallisiren zu reinigen und schliesslich durch Oxalsäure zu zerlegen. Die Chinasäure krystallisirt in rhombischen, in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslichen Prismen, die bei 162° C. schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Hydrochinon, Brenzcatechin, Phenol, Benzoësäure und andere Producte. Bleiacetat fällt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung der Chinasäure nicht, wohl aber Bleiessig. Dies Verhalten dient zur Isolirung der Chinasäure aus Pflanzenextracten. Oxydirende Substanzen zersetzen sie in Chinon (s. S. 943), Kohlensäure und Ameisensäure. Im Organismus des Menschen und Thiers geht sie in Hippursäure über. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht die Chinasäure in Benzoësäure, durch Schmelzen mit Kalihydrat in Protocatechusäure über.

Shikiminsäure: $C^7H^{10}O^5$, welche sich in den Früchten von *Ilicium religiosum* und *I. anisatum* findet, scheint der Chinasäure nahe zu stehen. Farblose, feine Nadeln, die bei 184° C. schmelzen und sich leicht in Wasser (1 : 5), weniger in Alkohol, gar nicht in Chloroform lösen. Einbasisch und vieratomig; linksdrehend.

Oxyphtalsäuren: $C^6H^3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, sind in sechs Isomeren bekannt. Dieselben entstehen aus den isomeren drei Phtalsäuren durch Einführung einer OH-Gruppe mit Hülfe der Amido- oder Sulfosäurederivate (vergl. S. 989), sowie durch Erhitzen der Alkalisalze der drei Oxybenzoësäuren im CO^2-strom (vergl. S. 991) oder mit CCl^4 und Kalilauge (vergl. S. 989).

Die Halogenverbindungen der Säureradicale aromatischer Säuren, ebenso die aromatischen Säureanhydride entsprechen sowohl bezüglich ihrer Bildungsweise, als auch ihrer Eigenschaften den analogen Verbindungen der Fettkörperclasse (vergl. S. 553 bis 559). Das Gleiche gilt für die Aethersäuren und die zusammengesetzten Aether aromatischer Verbindungen.

o) Styrolverbindungen.

Als „Styrolverbindungen" fasst man eine Anzahl aromatischer Körper zusammen, welche sich von den entsprechenden Benzolabkömmlingen mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden, z. B.:

$C^6H^5—CH=CH^2$ Styrol	$C^6H^5—CH^2—CH^3$ Aethylbenzol
$C^6H^5—CH=CH—CO.OH$ Zimmtsäure	$C^6H^5—CH^2—CH^2—CO.OH$ Phenylpropionsäure.

Dieser Mindergehalt an 2 Atomen Wasserstoff bedingt, dass in den Styrolverbindungen 2 Atome Kohlenstoff der am Benzolkern befindlichen Seitenkette durch eine doppelte Bindung vereinigt sind. Es stehen somit die Styrolverbindungen zu den entsprechenden Benzolabkömmlingen mit gesättigten Seitenketten in einer ähnlichen Beziehung wie die Acrylverbindungen zu den correspondirenden Fettkörpern (vergl. S. 646). Auch in dem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, gegen

Halogene und gegen Halogenwasserstoff gleichen die Styrolverbindungen vollständig den Acrylverbindungen (s. S. 646), indem erstere ebenfalls die Fähigkeit besitzen, unter Aufhebung der vorhandenen doppelten Bindung 2 Atome Wasserstoff, 2 Atome Chlor oder Brom und 1 Mol. Halogenwasserstoff direct zu addiren.

Styrol: C^8H^8 oder $C^6H^5.CH{=}CH^2$ (Phenyläthylen, Vinylbenzol, Cinnamol), findet sich in kleiner Menge im Steinkohlentheer, sowie in einer Menge von 1 bis 2 Proc. im Storax. Aus letzterem kann es leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen, nach Zusatz von etwas Natriumcarbonat, gewonnen werden. Künstlich wird es erhalten: beim Leiten von Acetylen: C^2H^2, durch ein glühendes Rohr (neben Benzol); durch trockene Destillation von Zimmtsäure (mit oder ohne Zusatz von Aetzkalk), oder durch Erhitzen derselben mit Wasser auf 200° C.; durch Erwärmen von Hydrobromzimmtsäure: $C^9H^9BrO^2$, mit Sodalösung; durch Einleiten von Aethylen in heisses Benzol, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid etc.

Das Styrol bildet eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 144 bis 145° C. siedet. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Aether. Beim Aufbewahren geht es langsam in eine feste, amorphe, durchsichtige Masse von Metastyrol: $(C^8H^8)^n$, über, welche bei der Destillation jedoch in Styrol zurückverwandelt wird. Bei der Oxydation liefert es Benzoësäure. Mit Brom verbindet es sich zu festem, in Blättchen krystallisirendem Styroldibromid: $C^8H^8Br^2$, welches bei 94° C. schmilzt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das Styrol in Aethylbenzol: $C^6H^5.C^2H^5$, über.

Phenylpropylen: C^9H^{10} oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^3$, entsteht in geringer Menge bei der Reduction des Zimmtalkohols mittelst Natriumamalgam oder mittelst Jodwasserstoffsäure (bei 200° C.) als farblose, bei 165° C. siedende Flüssigkeit. Isomer damit ist das Allylbenzol: $C^6H^5.CH^2{-}CH{=}CH^2$, welches durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Brombenzol und Bromallyl bei 100° C. gebildet wird. Es siedet bei 155° C.

Zu dem Phenylpropylen stehen folgende Verbindungen in naher Beziehung:

$C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^3$	$C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^2.OH$	$C^6H^5.CH{=}CH{-}COH$
Phenylpropylen	Zimmtalkohol	Zimmtsäurealdehyd
	$C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH$	
	Zimmtsäure.	

Zimmtalkohol: $C^9H^9.OH$ oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^2.OH$ (Styron, Styrylalkohol, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol), wird gewonnen durch Destillation von Styracin (s. dort) mit Kalilauge, sowie in geringer Menge durch Erhitzen von Zimmtsäurealdehyd mit alkoholischer Kalilauge. Er bildet farblose, seidenglänzende, hyacinthartig riechende, bei 33° C. schmelzende Nadeln. Er siedet bei 250° C. Bei mässiger Oxydation (Platinmohr) geht er in Zimmtsäurealdehyd und Zimmtsäure über, bei energischer Oxydation (Salpetersäure) in Benzaldehyd und Benzoësäure. Nascirender Wasserstoff verwandelt ihn in Phenylpropylalkohol: $C^6H^5.C^3H^6.OH$ (siehe S. 953).

Zimmtsäurealdehyd: C^9H^8O oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}COH$.

(Zimmtaldehyd, Phenylacroleïn.)

Der Zimmtsäurealdehyd bildet den hauptsächlichsten Bestandtheil des ätherischen Cassia- und Ceylon-Zimmtöls. In geringer Menge findet er sich in den Blättern von *Laurus nobilis*. Er entsteht durch vorsichtige Oxydation des Zimmtalkohols; durch Destillation eines Gemenges von zimmtsaurem und ameisensaurem Calcium; durch Sättigen eines Gemisches aus Benzaldehyd und Acetaldehyd mit Chlorwasserstoff oder durch mehrtägiges Stehenlassen desselben mit verdünnter Natronlauge (10 Thle. Benzaldehyd, 15 Thle. Acetaldehyd, 900 Thle. Wasser, 10 Thle. Natronlauge von 10 Proc.):

$$C^6H^5.COH + CH^3.COH = H^2O + C^6H^5.CH{=}CH{-}COH.$$

Zur Darstellung des Zimmtaldehyds schüttelt man Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, presst die ausgeschiedenen Krystalle aus, wäscht sie mit kaltem Alkohol und zerlegt sie unter möglichster Abhaltung der Luft mittelst verdünnter Schwefelsäure.

Der Zimmtaldehyd ist ein farbloses, zimmtartig riechendes, brennend-aromatisch schmeckendes Oel, welches unter theilweiser Zersetzung bei 245 bis 247° C. siedet. Sein specif. Gewicht beträgt 1,05 bei 15° C. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig. Im luftverdünnten Raum ist der Zimmtaldehyd ohne Zersetzung destillirbar. An der Luft färbt er sich rasch gelb und geht unter theilweiser Verharzung allmälig in Zimmtsäure über. Oxydirende Agentien verwandeln ihn in Benzaldehyd und Benzoësäure. Mit trockenem Ammoniak vereinigt er sich unter Abspaltung von Wasser zu der krystallinischen, bei 107° C. schmelzenden Base Hydrocinnamid: $(C^9H^8)^3N^2$.

Zimmtöl.

Syn.: *Oleum cinnamomi cassiae*, *Oleum cassiae*, Zimmtkassienöl.

Das Zimmtöl wird durch Destillation des Zimmts, der Rinde des in China heimischen Zimmtbaums, *Cinnamomum cassia*, welche etwa 1 Proc. davon enthält, mittelst Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein gelbliches bis gelbbraunes, dickliches Liquidum von angenehmem Zimmtgeruch und von süsslichem, brennend-aromatischem Geschmack. Es beginnt bei 200° C. an zu sieden; die Hauptmenge destillirt zwischen 240 und 260° C. über. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,055 bis 1,065. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Seine Reaction ist eine schwach saure. Die Polarisationsebene wird durch Zimmtöl nur sehr schwach nach rechts abgelenkt.

Das Zimmtöl besteht im Wesentlichen aus Zimmtaldehyd (80 Proc. und mehr), dem kleine Mengen von Sesquiterpenen: $C^{15}H^{24}$, und Polyterpenen: $(C^{10}H^{16})^n$, von Zimmtäure und von Methyl-Orthocumarsäurealdehyd: $C^6H^4(O.CH^3)CH{=}CH{-}COH$ (1, 2), Cassiastearopten, vom Schmelzp. 45 bis 46° C. beigemengt sind. Die Hauptmenge der in dem Cassiaöl enthaltenen Nichtaldehyde setzt sich aus dem sehr schwer flüchtigen Essigsäure-Zimmtäther: $CH^3{-}CO.OC^9H^9$, zusammen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Zimmtöls ergiebt sich zunächst durch Geruch und Geschmack, namentlich des daraus dargestellten Zimmtwassers und Oelzuckers (vergl. ätherische Oele). Das hohe specifische Gewicht und das äusserst schwache optische Drehungsvermögen schliessen Verfälschungen

mit anderen ätherischen Oelen leicht aus. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löse es sich in jedem Mengenverhältniss. Eisenchlorid verursache in letzterer Lösung nur eine braune, dagegen keine grüne oder violette Färbung: Nelkenöl etc. —. In rauchender Salpetersäure löse es sich bei 0° ohne Gasentwickelung auf: Alkohol, fremde Oele —. Frisches Zimmtöl färbt sich kaum hierbei, wohl aber das längere Zeit aufbewahrte. Der Destillation im Siedekölbchen (siehe I. anorgan. Theil, S. 25) unterworfen (50 g), beginne das Oel erst gegen 200° C. an zu sieden und zeigen die ersten Antheile des Destillats keinen Geruch nach Petroleum; der Destillationsrückstand des Zimmtöls (über 270° C.) betrage höchstens 10 Proc. und werde beim Erkalten nicht harzartig fest: Harz. Ueber die Prüfung auf fettes Oel etc. siehe ätherische Oele.

Der Gehalt an Zimmtaldehyd betrage im Cassiaöl wenigstens 80 Proc. Zur Bestimmung desselben bringe man nach Schimmel 10 ccm Zimmtöl mittelst Pipette in ein 100 ccm-Kölbchen, erwärme auf dem Wasserbad und füge dann in kleinen Portionen 75 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung von etwa 30 Proc. $NaHSO^3$ derartig zu, dass man mit dem weiteren Zusatz jedesmal so lange wartet, bis die anfangs feste Masse wieder flüssig geworden ist. War der Zimmtaldehydgehalt des Oels ein hoher, so ist die Bildung der flüssigen Verbindung $C^9H^8O + 2 NaHSO^3$ in 10 bis 15 Minuten vollendet. Ist der vorübergehend gebildete Krystallbrei vollständig gelöst, so lässt man erkalten, fügt Natriumbisulfitlösung zu, bis die Nichtaldehyde in den Kolbenhals gestiegen sind und misst letztere dem Volum nach durch Aufsaugen mit einer graduirten Pipette oder Bürette. Zieht man diese Menge der Nichtaldehyde von 10 ab, so ergiebt die Differenz den Gehalt an Zimmtaldehyd in 10 ccm Cassiaöl.

Ceylonisches Zimmtöl.

Syn.: *Oleum cinnamomi ceylanici*, *Oleum cinnamomi acuti.*

Das ceylonische Zimmtöl wird aus den Abfällen des Ceylon-Zimmts, der Rinde von *Cinnamomum ceylanicum*, eines auf Ceylon, in Cochinchina und auf Borneo heimischen Baums, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen (0,5 bis 1 Proc.). Es gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften im Wesentlichen dem Cassia-Zimmtöl. Der Geruch und Geschmack ist jedoch angenehmer und feiner als der des letzteren. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,025 bis 1,035. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch Ceylon-Zimmtöl entweder gar nicht oder doch nur sehr wenig abgelenkt.

Das Ceylon-Zimmtöl enthält als Hauptbestandtheil Zimmtaldehyd neben kleinen Mengen von Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Eugenol: $C^{10}H^{12}O$ (siehe dort). Die alkoholische Lösung desselben wird durch Eisenchlorid schwach grünlich gefärbt.

Die Prüfung des Ceylon-Zimmtöls ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die des Cassiaöls.

Zimmtsäure: $C^9H^8O^2$ oder $C^6H^5.CH = CH—CO.OH$.

Moleculargewicht: 148.

(In 100 Theilen, C: 72,97; H: 5,41; O: 21,62.)

Syn.: *Acidum cinnamylicum*, Phenylacrylsäure.

Vorkommen. Die Zimmtsäure findet sich zum Theil frei, zum Theil in Gestalt von zusammengesetzten Aethern im Storax, im Peru- und im Tolubalsam. Sie kommt ferner frei vor in gewissen Sorten von Benzoëharz (z. B. in der

Sumatrabenzoë), in dem Kraut von *Scrophularia nodosa*, in den Blättern und Zweigen von *Globularia alypum* und *G. vulgaris*, in den Blättern von *Eukianthus japonicus*, in den Rückständen der Cocaïndarstellung, sowie in altem ätherischen Zimmtöl.

Sie bildet sich bei vorsichtiger Oxydation des Zimmtsäurealdehyds und des Zimmtalkohols; beim Kochen des Styracins mit Kalilauge; bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid auf Bromstyrol: $C^6H^5.CH{=}CHBr$; bei mehrstündigem Erhitzen von Benzaldehyd mit Malonsäure (mit oder ohne Natriumacetat) auf 130 bis 140° C., und beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid:

$$C^6H^5.COH + CH^3.COCl = HCl + C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH.$$

Darstellung. Zur Darstellung der Zimmtsäure kocht man Storax längere Zeit mit überschüssiger Natronlauge und scheidet aus der filtrirten Lösung die Zimmtsäure durch Zusatz von Salzsäure ab. Nimmt man das Kochen mit Natronlauge in einem Destillationsapparat vor, so gehen Styrol und Zimmtalkohol über, während zimmtsaures Natrium im Rückstand verbleibt. Die abgeschiedene Zimmtsäure ist nach dem vollständigen Erkalten zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen, alsdann in Ammoniumcarbonatlösung aufzulösen und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder zu fällen. Die weitere Reinigung der Zimmtsäure geschieht durch Umkrystallisation des getrockneten Niederschlags aus siedendem Wasser oder aus siedendem Ligroïn (Siedepunkt 105 bis 130° C.).

Die technische Gewinnung der Zimmtsäure geschieht durch Erhitzen von Acetylchlorid mit Benzaldehyd (aus Toluol dargestellt, s. S. 955) auf 120 bis 130° C. oder durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler von Benzaldehyd (3 Thln.), wasserfreiem Natriumacetat (2 Thln.) und Essigsäureanhydrid (3 Thln.). Noch zweckmässiger lässt sich die Zimmtsäure durch Erhitzen von Benzalchlorid: $C^6H^5{-}CHCl^2$ (1 Thl.), mit wasserfreiem Natriumacetat (2 Thln.) auf 180 bis 200° C. erhalten.

Eigenschaften. Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, fast geruchlosen Nadeln, aus Alkohol in dicken, rhombischen Prismen. Sie schmilzt bei 133° C. und siedet bei 300° C. unter theilweiser Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sie sich unzersetzt sublimiren und bei raschem Erhitzen auch fast unzersetzt destilliren. Bei wiederholter langsamer Destillation zerfällt die Zimmtsäure vollständig in Styrol und Kohlensäureanhydrid. Mit den Wasserdämpfen ist sie ebenfalls flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (1 : 3500), leicht löslich dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol. 1 Thl. Zimmtsäure löst sich bei 15° C. in 4,5 Thln. absoluten Alkohols, 17 Thln. Chloroform und 110 Thln. Schwefelkohlenstoff.

Concentrirte Schwefelsäure, leichter noch rauchende Schwefelsäure, verwandeln die Zimmtsäure in Sulfozimmtsäuren: $C^9H^7(SO^3H)O^2$. Beim Eintragen in kalte concentrirte Salpetersäure geht sie in zwei isomere Nitroverbindungen: $C^9H^7(NO^2)O^2$, die Orthonitrozimmtsäure (Schmelzpunkt 240° C.) und die Paranitrozimmtsäure (Schmelzpunkt 286° C.) über, welche bei der Oxydation Ortho- und Paranitrobenzoësäure liefern. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff addirt sich die Zimmtsäure zu β-Chlor, β-Brom- und β-Jodhydrozimmtsäure: $C^6H^5.CHCl{-}CH^2{-}CO.OH$, $C^6H^5.CHBr{-}CH^2{-}CO.OH$ und $C^6H^5.CHJ{-}CH^2{-}CO.OH$ (Schmelzpunkt: 126°, 137° und 120° C.); mit unterchloriger Säure zu Phenylchlormilchsäure: $C^6H^5.CH(OH){-}CH{<}^{Cl}_{CO.OH}$, welche mit 1 Mol. H^2O in rhombischen Tafeln krystallisirt;

Schmelzpunkt 104° C. (wasserfrei). In ähnlicher Weise erzeugt dampfförmiges Brom Dibromzimmtsäure: $C^6H^5.CHBr—CHBr—CO.OH$ (Zimmtsäuredibromid), die in farblosen, gegen 196° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Oxydirende Agentien, wie Chromsäure, Kaliumpermanganat, heisse, verdünnte Salpetersäure, führen die Zimmtsäure zunächst in Benzaldehyd und bei weiterer Einwirkung in Benzoësäure über:

$$C^6H^5.CH{=}CH—CO.OH + 4O = C^6H^5.COH + 2CO^2 + H^2O.$$

Nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) erzeugt *Hydrozimmtsäure* (s. S. 985). Schmelzendes Kalihydrat spaltet die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure:

$$C^6H^5.CH{=}CH—CO.OH + 2KOH = C^6H^5—CO.OK + CH^3—CO.OK + H^2.$$

Mit überschüssigem Aetzkalk oder mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt sie in Styrol und Kohlensäureanhydrid:

$$C^6H^5.CH{=}CH—CO.OH = C^6H^5.CH{=}CH^2 + CO^2.$$

Der Theorie nach (vergl. S. 57) existirt die Zimmtsäure in zwei stereoisomeren Formen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} H—C—C^6H^5 \\ \| \\ H—C—CO.OH \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{c} C^6H^5—C—H \\ \| \\ H—C—CO.OH. \end{array}$$

Von diesen beiden Formeln kommt der Zimmtsäure wahrscheinlich die Configuration II. zu, wogegen I. der Iso- oder Allozimmtsäure (siehe unten) entspricht.

Anwendung. Die Zimmtsäure dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung des künstlichen Indigblaus (siehe dort).

Die Zimmtsäure ist eine einbasische Säure. Ihre Salze — *Cinnamylate* — haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Benzoësäure. Die Cinnamylate der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich, die der alkalischen Erdmetalle schwer löslich und die der Schwermetalle schwer oder unlöslich. Die in Wasser löslichen zimmtsauren Salze werden durch Eisenchlorid gelb gefällt.

Natriumcinnamylat: $C^9H^7NaO^2$, bildet leicht lösliche Krusten oder Nadeln; *Ammoniumcinnamylat*: $C^9H^7(NH^4)O^2$, krystallisirt in Blättchen, die leicht NH^3 abgeben; *Calciumcinnamylat*: $(C^9H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$, scheidet sich in glänzenden Nadeln ab, die sich in 608 Thln. Wasser von 17,5 C. lösen. *Magnesiumcinnamylat*: $(C^9H^7O^2)^2Mg + 3H^2O$, bildet schwer lösliche Nadeln.

Die Aether der Zimmtsäure lassen sich ebenso wie die der Benzoësäure und anderer einbasischer Säuren (s. S. 576) darstellen. Der *Zimmtsäure-Methyläther*: $C^9H^7O^2—CH^3$, schmilzt bei 36° C. und siedet bei 259° C. Der *Zimmt-Aethyläther*: $C^9H^7O^2—C^2H^5$, ist ein bei 271° C. siedendes Oel.

Der *Zimmtsäure-Benzyläther*: $C^9H^7O^2—C^7H^7$ (*Cinnameïn*), ist im Peru- und Tolubalsam und in kleiner Menge auch im Storax und in der Sumatrabenzoë enthalten. Künstlich wird er erhalten durch Erhitzen von zimmtsaurem Natrium mit Benzylchlorid. Er bildet glänzende, aromatisch riechende, bei 39° C. schmelzende Prismen.

Der *Zimmtsäure-Zimmtäther*: $C^9H^7O^2—C^9H^9$ (*Styracin*, zimmtsaures Styryl), findet sich im Storax und im Perubalsam. Er wird erhalten durch Digestion von Storax mit verdünnter Natronlauge bei 20 bis 30°, bis das zurückbleibende Styracin farblos geworden ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird es alsdann aus heissem Alkohol oder aus äther-

haltigem Alkohol umkrystallisirt. Das Styracin krystallisirt in feinen, büschelförmig vereinigten, bei 44° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol sind. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Zimmtsäure und Zimmtalkohol. Mit Chromsäure oder Salpetersäure behandelt, liefert es Benzaldehyd und Benzoësäure.

Isozimmtsäure: $C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH$, kommt in geringer Menge im Storax, in grösserer Menge in den Spaltungsproducten der Cocanebenalkaloide vor. Aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird sie durch Säuren als Oel abgeschieden. Von der Zimmtsäure kann sie durch die verschiedene Löslichkeit in Petroleumäther (100 Thle. Petroleumäther lösen 0,095 Thle. Zimmtsäure und 17 Thle. Isozimmtsäure) getrennt werden. Die Isozimmtsäure bildet farblose, glänzende, bei 57° C. schmelzende Nadeln. Sie siedet bei 265° C. und geht dabei in Zimmtsäure über. Das Gleiche ist der Fall im Sonnenlicht, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° C. und darauffolgendes Verdünnen mit Wasser, sowie beim Erwärmen mit Jod und Schwefelkohlenstoff.

Allozimmtsäure: $C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH$, findet sich neben Isozimmtsäure und Zimmtsäure in den Spaltungsproducten der Cocanebenalkaloide. Sie bildet farblose, bei 68° C. schmelzende Nadeln, die in Ligroin schwerer löslich sind, als die der Isozimmtsäure. Die Allozimmtsäure geht unter den gleichen Bedingungen in Zimmtsäure über, wie die Isozimmtsäure. Durch $K^2Mn^2O^8$ werden Iso- und Allozimmtsäuren in Benzaldehyd verwandelt.

Truxillsäuren: $(C^9H^8O^2)^2$, Dizimmtsäuren, kommen besonders in den Spaltungsproducten der Alkaloide der Cocavarietät „Truxillo" vor. Durch Destillation gehen dieselben in Zimmtsäure über. Nach ihren Schmelzpunkten und ihren Eigenschaften werden sie als α- (Schmelzpunkt 274° C.), β- (Schmelzpunkt 206° C.), γ- und δ-Truxillsäuren unterschieden.

Isomer mit der Zimmtsäure sind ferner die Atropasäure und die Isoatropasäuren.

Atropasäure: $C^9H^8O^2$ oder $C^6H^5.C{<}{\begin{matrix} CH^2 \\ CO.OH \end{matrix}}$, α-Phenyl-Acrylsäure, entsteht bei längerem Kochen der Tropasäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1007), des Atropins, des Hyoscyamins und Scopolamins mit Barythydratlösung. Synthetisch wird die Atropasäure erhalten, indem man zunächst auf Acetophenondichlorid: $C^6H^5{-}CCl^2{-}CH^3$, Cyankalium in verdünnt alkoholischer Lösung einwirken lässt, das Reactionsproduct dann mit Barythydrat kocht und die Lösung hierauf mit Salzsäure ansäuert. Die hierdurch erhaltene Aethylatrolactinsäure: $C^6H^5.C{\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ {-}O.C^2H^5 \\ \diagdown CO.OH \end{matrix}}$, wird schliesslich mit Salzsäure gekocht. Die Atropasäure bildet tafelförmige, in kaltem Wasser schwer lösliche, (1 : 700 bis 800), bei 106,5° C. schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle. Mit Chromsäure oxydirt, liefert sie Benzoësäure; mit Kalihydrat geschmolzen, Ameisensäure und Phenylessigsäure (s. S. 984); mit nascirendem Wasserstoff behandelt, Hydroatropasäure (s. S. 985). Wird die Atropasäure auf 140 bis 150° C. erhitzt oder mit wenig Wasser längere Zeit gekocht, so geht sie in ein Gemisch der mit ihr polymeren α-Isoatropasäure (Schmelzpunkt 237 bis 237,5° C.) und β-Isoatropasäure (Schmelzpunkt 206° C.) über. Die Isoatropasäure wird neben geringen Mengen von Atropasäure auch gebildet beim Kochen von Tropasäure, von Atropin oder Hyoscyamin mit starker Salzsäure.

Als Oxyzimmtsäuren: $C^6H^4\left\{\begin{array}{l}OH\\CH{=}CH{-}CO.OH\end{array}\right.$, sind aufzufassen die Cumarsäure, die Metacumarsäure und die Paracumarsäure.

Cumarsäure: $C^9H^8O^3$ (Ortho-Oxyzimmtsäure), findet sich neben Melilotsäure im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und in den Fahamblättern (*Angrecum fragrans*). Sie entsteht beim Kochen ihres Anhydrids, des Cumarins, mit starker Kalilauge oder besser mit Natriumäthylat, sowie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäurealdehyd und Natriumacetat. Sie bildet farblose, bitter schmeckende, bei 202° C. schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether schwer löslich, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Salicylsäure und Essigsäure. Die wässerige Lösung ihrer Alkalisalze zeigt schöne Fluorescenz. Natriumamalgam führt sie in Melilotsäure (s. S. 1006), rauchende Bromwasserstoffsäure in Cumarin über.

Wird Cumarin mit verdünnter Kalilauge gekocht, so entsteht das Kaliumsalz der mit der Cumarsäure isomeren Cumarinsäure. Letztere ist nur in ihren Salzen und Aethern bekannt. Aus der wässerigen Lösung ihrer Salze scheiden Säuren Cumarin ab.

Cumarin: $C^9H^6O^2$ oder $C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O{-}CO\\ \quad\;\; |\\CH{=}CH\end{array}\right.$.

(Cumarsäureanhydrid, Tonkabohnencampher.)

Das Cumarin findet sich in den Tonkabohnen (1,5 Proc.), im Waldmeister, in *Galium triflorum*, in *Adiantum pedatum* etc., in den Früchten von *Phoenix dactylifera*, in *Anthoxanthum odoratum*, *Cinna arundinacea*, *Hierochloa alpina* und *australis*, *Milium effusum*, in *Angrecum fragrans*, *Orchis fusca* und anderen Orchideen, in *Herniaria glabra*, in *Ruta graveolens*, in den Melilotusarten, in der Rinde von *Alyxia stellata*, in Liatrisarten, im Weichselholz (*Prunus mahaleb*), in der Wurzel von *Vitis sessilifolia* und in anderen Pflanzen. Künstlich wird es erhalten durch Kochen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit der Natriumverbindung des Salicylsäurealdehyds:

$$C^6H^4\left\{\begin{array}{l}ONa\\COH\end{array}\right. + \left.\begin{array}{l}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{array}\right\}O = C^6H^4\left\{\begin{array}{l}O{-}CO\\ \quad\;\; |\\CH{=}CH\end{array}\right. + H^2O + C^2H^3NaO^2.$$

In geringer Menge entsteht Cumarin auch beim Erhitzen von Phenol und Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung des naturellen Cumarins kocht man zerkleinerte Tonkabohnen mit 80procentigem Alkohol aus, destillirt von dem Filtrat einen Theil des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit dem vierfachen Volum kochenden Wassers, filtrirt abermals und lässt zur Krystallisation erkalten.

Behufs Gewinnung von synthetischem Cumarin erhitzt man ein Gemisch aus 3 Thln. Salicylaldehyd, 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 Thln. wasserfreien Natriumacetats einige Stunden am Rückflusskühler bis zum schwachen Sieden und vermischt die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse mit Wasser. Das hierdurch ausgeschiedene, aus einem Gemisch von Cumarin und Acetyl-Orthocumarsäure: $C^6H^4{<}\begin{array}{l}CH{=}CH{-}CO.OH\\O.C^2H^3O\end{array}$, bestehende Oel werde alsdann der Destillation unterworfen, wodurch letztere Säure in Cumarin und Essigsäure gespalten wird.

Das Cumarin bildet farblose, glänzende, bei 67° C. schmelzende Prismen von angenehmem Geruch. Es siedet unzersetzt bei 291° C. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig (1 : 400), mehr dagegen in heissem (1 : 45). In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. In wässeriger Lösung erzeugt Natriumamalgam Cumarsäure und Melilotsäure, in alkoholischer Lösung dagegen die zweibasische Hydrocumarinsäure: $C^{18}H^{18}O^6$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Salicylsäure und Essigsäure.

Mit Brom verbindet sich das Cumarin zu dem bei 105° C. schmelzenden Cumarindibromid: $C^9H^6Br^2O^2$. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letzteres in Cumarilsäure: $C^6H^4{<}{}^{CH}_{O}{>}C{-}CO.OH$, über; farblose, bei 190° C. schmelzende Nadeln. Wird die Cumarilsäure mit Aetzkalk destillirt, so resultirt das flüssige, bei 169° C. siedende, im Steinkohlentheer vorkommende Cumaron: $C^6H^4{<}{}^{CH}_{O}{>}CH$.

Methylcumarin: $C^9H^5(CH^3)O^2$, ist dem Cumarin sehr ähnlich. Es schmilzt bei 90° C. Darstellbar aus Salicylaldehyd, Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium. Dimethylcumarin: $C^9H^4(CH^3)^2O^2$, aus Parakresol und Acetessigäther darstellbar, schmilzt bei 148° C. Aethylcumarin: $C^9H^5(C^2H^5)O^2$, aus Salicylaldehyd, Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natrium darstellbar, schmilzt bei 70,5° C.

Melilotsaures Cumarin: $C^9H^6O^2.C^9H^{10}O^3$, findet sich in *Melilotus officinalis*. Tafelförmige, in Wasser wenig lösliche, bei 128° C. schmelzende Krystalle, welche durch Ammoniak in ihre Componenten zerfallen.

Metacumarsäure: $C^9H^8O^3$ (Meta-Oxyzimmtsäure), wird durch Erhitzen von Metaoxybenzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten. Farblose, in Wasser schwer lösliche, bei 191° C. schmelzende Prismen.

Paracumarsäure: $C^9H^8O^3$ (Para-Oxyzimmtsäure), findet sich in dem Ueberwallungsharz von *Picea vulgaris*. Sie wird erhalten durch zweistündiges Kochen von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Aloë, 2 Thln. Wasser, 0,16 Thl. H^2SO^4) und Ausschütteln der geklärten Lösung mit Aether, sowie beim Erhitzen von Paraoxybenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Sie bildet farblose, bei 206° C. schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Der Aethyläther der Methylparacumarsäure: $C^9H^6(CH^3)O^3.C^2H^5$, scheint in dem Wurzelstock von *Hedychium spicatum*, einer auf dem Himalaya wachsenden Scitaminee, vorzukommen. Farblose, in Wasser schwer lösliche, bei 171° C. schmelzende Nadeln.

Als Dioxyzimmtsäuren: $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\ CH{=}CH{-}CO.OH\end{cases}$, sind aufzufassen die Kaffeesäure und die Umbellsäure.

Kaffeesäure: $C^9H^8O^4$, findet sich in *Cinchona cuprea*, in dem Ueberwallungsharz von *Picea vulgaris*, und in *Conium maculatum*. Sie entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure oder von alkoholischem Kaffeeextract mit Kalilauge. Aus der so erzielten alkalischen Lösung wird sie durch Mineralsäuren gefällt. Künstlich wird sie erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Protocatechusäurealdehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, und Zerlegen der zunächst entstehenden Acetylverbindung durch Kochen mit Kalilauge. Sie bildet gelbliche, in kaltem Wasser wenig lösliche, bei 213° C. schmelzende Blättchen. Eisenchlorid färbt ihre wässerige Lösung grün; nach Zusatz von Soda dunkelroth. Natriumamalgam erzeugt die in Wasser leicht lösliche, die

gleichen Reactionen liefernde Hydrokaffeesäure: $C^9H^{10}O^4$. Die Hydrokaffeesäure kommt in kleiner Menge vor in den Blättern des wilden Weins und in den herbstlich gelben Rübenblättern.

Ferulasäure: $C^9H^7(CH^3)O^4$ (Methylkaffeesäure), ist in der *Asa foetida* und in dem Ueberwallungsharz von *Pinus laricio* enthalten. Sie wird dargestellt durch Fällen der alkoholischen Asa-foetidalösung durch Bleizucker, Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol und Zersetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure. Künstlich wird sie aus Vanillin, entsprechend der Kaffeesäure aus Paraoxybenzaldehyd, dargestellt. Sie krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 168,5° C. schmelzenden Nadeln, die in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Eisenchloridlösung färbt die wässerige Lösung gelbbraun.

Isoferulasäure: $C^9H^7(CH^3)O^4$ (Hesperetinsäure), entsteht durch Erwärmen gleicher Molecüle Kaffeesäure, KOH und CH^3J, sowie durch Spaltung des Hesperetins (s. dort). Dünne, bei 228° C. schmelzende Nadeln.

Umbellsäure: $C^9H^8O^4$, entsteht aus ihrem Anhydrid, dem Umbelliferon, durch Erwärmen mit Kalilauge auf 60 bis 70° C. und Versetzen der alkalischen Flüssigkeit mit einer Säure. Gelbliches Pulver, welches sich bei 240° C. zersetzt.

Umbelliferon: $C^9H^6O^3$ (Oxycumarin), findet sich frei und gebunden in dem Galbanum und dem Sagapen. Es wird gebildet bei der trocknen Destillation vieler Umbelliferenharze, namentlich des Galbanums. Zur Darstellung desselben unterwirft man das eingedampfte alkoholische Galbanumextract der trocknen Destillation und reinigt das erstarrte Destillat durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser. Synthetisch wird es durch Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. Resorcin, 1 Thl. Aepfelsäure und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Aufschäumen erhalten. Das Umbelliferon bildet farblose, bei 225° C. schmelzende rhombische Prismen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es sublimirt ohne Zersetzung. Seine wässerige Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Resorcin; mit nascirendem Wasserstoff behandelt, die in farblosen, bei 125° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Hydroumbellsäure: $C^9H^{10}O^4$. Das Umbelliferon steht zu der Umbellsäure in derselben Beziehung, wie das Cumarin zur Cumarsäure.

Beim Erhitzen von Hydrochinon, bezüglich von Brenzcatechin mit Aepfelsäure und Schwefelsäure, entstehen zwei weitere Oxycumarine: $C^9H^6O^3$, vom Schmelzpunkt 249° und 283° C.

Als Dioxycumarine: $C^9H^6O^4$, sind das Aesculetin und das Daphnetin aufzufassen (s. dort).

p) Verbindungen der Indigogruppe.

Als Verbindungen der Indigogruppe fasst man eine beträchtliche Zahl aromatischer Verbindungen zusammen, welche als Abkömmlinge des Indigotins oder Indigblaus: $C^{16}H^{10}N^2O^2$, des wesentlichen Bestandtheils des käuflichen Indigos, aufzufassen sind.

Indigo.

Indicum.

Geschichtliches. Der Indigo war bereits im Alterthum bekannt, wurde jedoch von den Griechen und Römern weniger zum Färben, als in der Malerei und zu arzneilichen Zwecken verwendet. Als Farbstoff findet der Indigo in Europa seit dem Anfang des 16. Jahrhunderts Verwendung. Durch die Einführung desselben aus Ostindien wurde der Gebrauch des Waids (*Isatis tinctoria*) in der Färberei verdrängt.

Der im Handel vorkommende blaue Farbstoff Indigo wird aus dem Saft verschiedener, fast ausschliesslich in subtropischen und tropischen Gegenden heimischer Pflanzen gewonnen (Ost- und Westindien, Süd- und Mittelamerika, Aegypten etc.). Die wichtigsten derselben gehören zu der Familie der Papilionaceen, wie z. B. *Indigofera tinctoria*, *I. anil*, *I. argentea*, *I. disperma* und andere; jedoch liefern auch einige Pflanzen anderer Familien Indigo, wie z. B. *Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria* etc. Der Indigofarbstoff findet sich im Saft jener Pflanzen nicht fertig gebildet vor, sondern bildet sich erst durch Zersetzung des in denselben enthaltenen Glycosides Indican. Letztere Verbindung, welche jenen Pflanzen durch kalten Alkohol entzogen werden kann und einen braunen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen, bitter schmeckenden Syrup bildet, wird durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten in Zucker (Indigglucin) und Indigblau gespalten:

$$\underset{\text{Indican}}{C^{52}H^{62}N^2O^{34}} + 4H^2O = \underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + \underset{\text{Indigglucin.}}{6C^6H^{10}O^6}$$

Darstellung. Zur Gewinnung des käuflichen Indigos übergiesst man die zur Blüthezeit gesammelten Indigopflanzen in gemauerten Cisternen mit Wasser und überlässt dieselben der Gährung, die bei 30° C. sich unter lebhafter Kohlensäureentwickelung innerhalb von 12 bis 15 Stunden vollzieht. Nach beendeter Gährung lässt man die klare, grünlichgelbe Flüssigkeit in eine zweite Cisterne fliessen und bringt sie durch Schlagen und Rühren mit hölzernen Schaufeln möglichst mit Luft in Berührung. Hierdurch scheidet sich der Indigo alsbald in blauen Flocken ab, welche nach dem Absetzen gesammelt, abgepresst und dann getrocknet werden. Das Indigblau wird hierbei vielleicht zunächst in sein lösliches Reductionsproduct, das Indigweiss, übergeführt und aus letzterem dann wieder durch den atmosphärischen Sauerstoff unlösliches Indigblau gebildet.

Eigenschaften. Der gute käufliche Indigo bildet dichte, zerreibliche, tief blaue Massen, welche auf der Bruchfläche ein rein blaues, mattes, feinerdiges Aussehen zeigen. Beim Reiben mit einem glatten Gegenstand oder mit dem Fingernagel nimmt er einen metallähnlichen, gold- bis kupferartigen Glanz an. Guter Indigo ist specifisch leichter als Wasser, schwimmt daher auf demselben. Beim raschen Erhitzen in einem Reagirglase entwickelt er einen purpurfarbenen Dampf. Beim Einäschern liefert er eine lockere, röthlichweisse Asche.

Ausser dem Indigblau, dem färbenden Bestandtheil (20 bis 90 Proc.), enthält der käufliche Indigo noch wechselnde Mengen anderer, von der Darstellung herstammender, bisweilen auch absichtlich zugesetzter, anorganischer und organischer Bestandtheile. Ausser hygroskopischem Wasser (3 bis 6 Proc.) und anorganischen Salzen (5 bis 10 Proc.) enthält der normale Indigo noch mehrere braune und rothe Substanzen unbekannter Zusammensetzung, welche ihm durch

Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln entzogen werden können. Hierzu gehört der durch verdünnte Säuren extrahirbare Indigleim, das in Alkalien lösliche Indigbraun und das in Alkohol lösliche, mit dem Indigblau isomere Indigroth (Indirubin).

Ueber die Eigenschaften des Indigblaus, bezüglich des Indigos, und sein Verhalten gegen Agentien siehe Indigblau.

Um den Indigo zum Färben zu benutzen, ist es erforderlich, denselben in den gelösten Zustand überzuführen. Dies geschieht entweder durch Ueberführung des in dem Indigo enthaltenen Indigblaus durch Reduction in Indigweiss, welches in alkalischer Lösung von der Faser aufgenommen wird und sich bei der Berührung mit der Luft auf derselben als unlösliches Indigblau wieder niederschlägt — Indigküpe —, oder durch Ueberführung des Indigos mittelst rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren, welche in Wasser löslich sind, und als solche direct von der Faser fixirt werden — Sächsischblaufärberei —.

Je nach der Art des Reductionsmittels, welches das Indigblau durch Zufuhr von Wasserstoff in Indigweiss verwandelt:

$$\underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + H^2 = \underset{\text{Indigweiss.}}{C^{16}H^{12}N^2O^2}$$

unterscheidet man verschiedene Arten von Indigküpen, wie z. B. die Vitriolküpe, die Arsenküpe, die Waidküpe etc.

Bei der Vitriolküpe, die in der Baumwollen- und Leinenfärberei, sowie im Zeugdruck besonders Verwendung findet, bringt man 1 Thl. gemahlenen Indigo mit dem Hydrat von 3 Thln. Aetzkalk, 5 Thln. Eisenvitriol und 400 bis 500 Thln. Wasser zusammen:

$$C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,FeSO^4 + 2\,Ca(OH)^2 + 2\,H^2O$$
$$= C^{16}H^{12}N^2O^2 + 2\,CaSO^4 + Fe^2(OH)^6.$$

Ist die Flüssigkeit entfärbt, so lässt man sie absetzen, taucht alsdann die zu färbenden Zeuge direct in die klare, Indigweiss enthaltende Flüssigkeit ein oder mehrere Male ein und setzt hierauf die imprägnirten Stoffe behufs Rückverwandlung des Indigweiss in Indigblau:

$$C^{16}H^{12}N^2O^2 + O = H^2O + C^{16}H^{10}N^2O^2,$$

der Luft aus. An Stelle von Eisenvitriol wird auch fein vertheiltes Eisen oder Zink als Reductionsmittel angewendet.

Häufig druckt man auch auf die mit Traubenzuckerlösung imprägnirten Zeuge (Kattune) Indigo, der zuvor mit starker Natronlauge angeschlämmt ist, auf und dämpft hierauf die Zeuge. Hierbei wird Indigweiss gebildet, welches in die Zeugfaser eindringt und dann durch Oxydation an der Luft in festhaftendes Indigblau übergeführt wird.

Bei der sogenannten Arsenküpe und der Zinnküpe benutzt man die reducirende Wirkung einer Lösung von Arsentrisulfid, bezüglich von Zinnoxydulsalz in Kali- oder Natronlauge zur Lösung des Indigos.

Bei der Waidküpe findet die Reduction des Indigoblaus durch Gährung (vielleicht Buttersäuregährung) der in dem Waid (*Isatis tinctoria*) enthaltenen Bestandtheile statt. Zu diesem Zweck erwärmt man den Indigo (1 Thl.) mit der 13fachen Menge Waid, etwas Krapp, Kleie und Pottasche (je $^1/_2$ Thl.) und der 500fachen Menge Wasser 2 Stunden lang auf 80 bis 90^0, fügt alsdann etwas Kalkmilch (aus $^1/_2$ Thl. CaO) zu und überlässt die Masse hierauf so lange der Gährung, bis Entfärbung eingetreten ist.

Auch das hydroschwefligsaure Natrium ist zur Erzeugung von Indigweiss empfohlen worden.

In der Sächsischblaufärberei findet besonders das Natriumsalz der Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^{8}N^{2}O^{2}(SO^{3}H)^{2}$ (s. dort), Verwendung.

Die mit Indigo gefärbten Stoffe kennzeichnen sich durch die Beständigkeit des Indigblaus gegen Kalilauge und gegen Schwefelsäure. Beim Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge, sowie beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure verändert sich ihre Farbe nicht. Zeuge, die mit Berlinerblau oder mit Kupfersalzen gefärbt sind, erleiden in beiden Fällen bezüglich der Farbe eine Veränderung.

Die Mehrzahl der Theerfarbstoffe lässt sich, wenigstens zum Theil, den Zeugen durch siedenden Alkohol entziehen. Indigo wird hierbei nicht gelöst. Auch siedendes Chloroform entzieht der Faser nur wenig Indigo, wohl aber siedender Eisessig. Campeche (siehe auch dort) färbt kalten Eisessig rosenroth. Ueber die weitere Prüfung von Indigofärbungen siehe W. Lenz, Zeitschrift f. analytische Chemie 1887, S. 535 u. f.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Indigos ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die Beschaffenheit des Bruchs, das Verhalten beim Reiben mit einem harten Gegenstand und das specifische Gewicht (Schwimmen auf Wasser, vergl. oben). Die Menge des hygroskopischen Wassers — zu bestimmen durch Trocknen von 2 bis 3 g einer Durchschnittsprobe bei 100° C. — übersteige 5 bis 7 Proc. nicht. Die Aschenmenge betrage bei guten Indigosorten nicht mehr als 10 Proc. Im fein gepulverten Zustand lasse er sich in Wasser vertheilen, ohne dabei einen sandigen oder erdigen Bodensatz zu liefern.

Mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gekocht, liefere er ein Filtrat, welches nach dem Erkalten durch Jodlösung nicht gebläut wird: Stärke —. Beim Erwärmen des hierbei verbliebenen Indigorückstands mit verdünnter Kalilauge resultire ein Filtrat, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von etwas Eisenchlorid keine Blaufärbung erleidet: Berlinerblau —.

Um einen weiteren Aufschluss über die Qualität des zu prüfenden Indigos zu erhalten, ist es erforderlich, vergleichende Färbeversuche mit dem zu untersuchenden Indigo und mit reinem Indigo anzustellen oder die Menge des darin enthaltenen Indigblaus annähernd zu bestimmen, bezüglich dieselbe mit der in notorisch guten Sorten enthaltenen zu vergleichen. Nachstehende Indigoproben können, in Ermangelung einfacher und zugleich exacter Prüfungsmethoden, hierzu Verwendung finden:

1. In einen etwa 250 ccm fassenden, tarirten Kolben bringe man 2 g einer Durchschnittsprobe von dem zu prüfenden, sehr fein zerriebenen Indigo, füge hierzu die aus 20 g Natronhydrat bereitete Lauge, sowie die wässerige Lösung von 6 g krystallisirten Eisenvitriols, fülle dann den Kolben bis nahezu unter den Stopfen mit lauwarmem Wasser und verschliesse ihn luftdicht. Unter häufigem Umschwenken werde der Kolben nebst Inhalt so lange sich selbst überlassen, bis die blaue Farbe des Indigos vollständig verschwunden ist, hierauf der Kolbeninhalt dem Gewicht nach bestimmt und alsdann zur vollständigen Klärung bei Seite gestellt. Von der klaren, gelbbraunen Flüssigkeit giesse man hierauf einen aliquoten Theil (etwa die Hälfte) in ein tarirtes Becherglas, säure nach dem Wägen dieselbe mit Salzsäure an und setze sie unter häufigem Umrühren so lange der Luft aus, bis das Indigweiss sich wieder vollständig in Indigblau verwandelt und sich als solches abgeschieden hat. Letzteres werde sodann auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und die so ermittelte Menge schliesslich auf das Gesammtquantum der Lösung umgerechnet. Die nach diesem Verfahren ermittelten Werthe fallen jedoch in Folge secundärer Reductions-

processe stets zu niedrig aus (nach Ullgren constant um circa 13 Proc.). Es ist daher eine entsprechende Correctur der ermittelten Procente Indigblau anzubringen oder unter den gleichen Bedingungen eine Bestimmung mit reinem Indigblau auszuführen.

2. 1 g einer Durchschnittsprobe des sehr fein gepulverten Indigos werde mit der acht- bis zehnfachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure übergossen und bei einer 50^0 nicht übersteigenden Temperatur so lange digerirt, bis eine vollständige Lösung eingetreten ist. Letztere verdünne man alsdann mit so viel Wasser, dass die Flüssigkeitsmenge 1 Liter beträgt. Nach sorgfältigem Umschütteln messe man von letzterer Lösung 10 ccm ab, verdünne diese in einer Porcellanschale mit 1 Liter Wasser, füge 20 ccm gesättigter Sodalösung und alsdann unter Umrühren aus einer Bürette so viel Ferricyankaliumlösung (etwa 2,5 bis 3 g auf 1000 ccm) zu, bis die blaue Färbung vollständig verschwunden ist und die Flüssigkeit eine graugelbe Farbe angenommen hat. Um den Wirkungswerth der Ferricyankaliumlösung zu ermitteln, führe man den gleichen Versuch, unter den gleichen Bedingungen, mit reinem, bei 100^0 getrocknetem Indigblau aus.

Indigolösung (*Solutio indigo*), wird bereitet durch Digestion (bei 40 bis 50^0 C.) von 1 Thl. guten, zerriebenen Indigos oder besser noch reinen Indigblaus mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure, Verdünnen der erzielten Lösung mit Wasser auf 100 Thle. und Filtriren der durch Absetzenlassen geklärten Lösung durch Glaswolle oder Asbest. Der wirksame Bestandtheil der Indigolösung ist die Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$ (s. dort). Die Lösung von 1 Thl. Indigo in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure führt auch den Namen Indigcomposition.

Indigblau: $C^{16}H^{10}N^2O^2$.
Indigotin.

Wie bereits S. 1030 erörtert, bildet das Indigblau den wesentlichen Bestandtheil des käuflichen Indigos; aus letzterem kann es durch Sublimation oder mittelst der Indigküpe leicht rein erhalten werden.

Das Indigblau wird gebildet bei vorsichtiger Oxydation der Indoxylschwefelsäure (Harnindican, s. dort); bei der Einwirkung von Ozon auf Indol; bei der Reduction von Isatinchlorid (entstehend bei der Einwirkung von PCl^5 auf Isatin) mittelst Zinkstaub oder Jodwasserstoff; beim Behandeln von Orthonitrobenzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge; beim Behandeln von Orthonitrobenzylidenaceton: $C^6H^4(NO^2)—CH{=}CH—CO—CH^3$ (durch Nitrirung des aus Benzaldehyd, Aceton und Natronlauge darstellbaren Benzilidenacetons zu erhalten) mit Natronlauge; aus Dibrom-Nitroacetophenon: $C^6H^4(NO^2)—CO—CHBr^2$ und Kalilauge; durch Reduction von Orthonitro-Acetophenon: $C^6H^4.NO^2—CO—CH^3$, mit Zinkstaub und Natronkalk; durch Schmelzen von Bromacetanilid: $C^6H^5.NH.CO—CH^2Br$, mit Kalihydrat und Oxydation der wässerigen Lösung der Schmelze an der Luft; durch Schmelzen von Phenylglycocoll (s. S. 897) mit Kalihydrat; durch geeignete Umwandlung von Orthonitrozimmtsäure (s. unten) etc.

Darstellung. Kleine Mengen von Indigblau können gewonnen werden durch Sublimation von zerriebenem Indigo zwischen zwei, durch eine Scheibe porösen Papiers getrennten Uhrgläsern (im Sandbad). Der grösste Theil des angewendeten Indigos erleidet jedoch hierbei eine Zersetzung. Vollständiger gelingt die Sublimation im luftverdünnten Raum.

Auf nassem Wege erhält man reines Indigblau, indem man 1 Thl. sehr fein gepulverten Indigos und ebenso viel Traubenzucker in einer 500 Thle. fassenden Flasche mit heissem Alkohol von 75 Proc. übergiesst, dann $1^1/_2$ Thle. stärkster Natronlauge zufügt und endlich die Flasche mit heissem Weingeist bis zum Rande anfüllt. Unter zeitweiligem Umschwenken werde hierauf die Masse an einem warmen Ort so lange bei Seite gestellt, bis vollständige Entfärbung des Indigos eingetreten ist; alsdann lasse man absetzen, ziehe die klare, rothgelbe Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab und setze sie der Einwirkung der Luft aus. Das Indigblau wird hierbei durch den Traubenzucker zu Indigweiss reducirt, das sich in der alkoholischen Natronlösung auflöst und bei Berührung mit der Luft wieder in Indigblau übergeht. Das in kleinen, glänzenden Nadeln ausgeschiedene Indigblau ist schliesslich zu sammeln, nach einander mit heissem Alkohol, verdünnter Salzsäure und Wasser auszuwaschen und zu trocknen.

Im amorphen Zustand kann reines Indigblau auch leicht mittelst der Vitriolküpe (siehe S. 1031) gewonnen werden. Auch durch Auflösen von gepulvertem Indigo in siedendem Anilin und langsames Erkaltenlassen der filtrirten Flüssigkeit lässt sich reines Indigblau, und zwar in gut ausgebildeten Krystallen, erhalten.

Um Indigblau synthetisch aus Zimmtsäure: $C^9H^8O^2$, darzustellen, führt man nach A. Baeyer letztere Säure zunächst durch Einwirkung von Salpetersäure in ein Gemisch von Ortho- und Paranitrozimmtsäure: $C^9H^7(NO^2)O^2$, über (siehe S. 1024), trennt dieselben von einander durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Aethyläther in Alkohol, verwandelt dann die Orthonitrozimmtsäure durch Eintragen in flüssiges Brom oder durch Einwirkung von Bromdampf in das in farblosen Nadeln krystallisirende Orthonitrozimmtsäuredibromid: $C^9H^7Br^2(NO^2)O^2$, und stellt hierauf aus letzterem Orthonitrophenylpropiolsäure: $C^9H^5(NO^2)O^2$, dar, indem man das Dibromid in überschüssiger Natronlauge löst, die Lösung einige Zeit stehen lässt und aus dieser dann die Orthonitrophenylpropiolsäure durch Zusatz einer Säure in farblosen Blättchen abscheidet. Um letztere Verbindung in Indigblau zu verwandeln, erwärmt man eine Lösung derselben in verdünnter Natronlauge, Sodalösung oder Barytwasser bis zum Kochen und fügt ein wenig Trauben- oder Milchzucker zu. Es entsteht hierdurch zunächst eine blaue Färbung und alsbald eine reichliche Abscheidung von feinen, blauen, aus Indigblau bestehenden Nadeln (40 Proc. der Propiolsäure):

$$2\,C^9H^5(NO^2)O^2 = C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,CO^2 + O^2.$$

In einer ähnlichen Weise lässt sich auch das Indigblau direct auf der Faser erzeugen, indem man letztere mit einer Lösung von orthonitrophenylpropiolsaurem Natrium, Soda und Traubenzucker tränkt und nach dem Trocknen dämpft.

Die Orthonitrozimmtsäure: $C^9H^7(NO^2)O^2$, lässt sich auch in folgender Weise in Indigblau verwandeln: durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung wird zunächst Nitrophenylchlormilchsäure: $C^9H^8Cl(NO^2)O^3$, erzeugt, diese durch Alkalien in Nitrophenyloxyacrylsäure: $C^9H^7(NO^2)O^3$, verwandelt und aus letzterer durch Erhitzen für sich oder Lösen in Eisessig Indigblau gebildet.

Eigenschaften. Das sublimirte Indigblau bildet purpurfarbene, kupferglänzende, stark dichroïtische, rhombische Krystalle; das auf nassem Wege dargestellte ist tief blau gefärbt, mit einem Stich ins Purpurrothe. Durch Drücken oder Reiben nimmt es einen metallisch purpurrothen Glanz an. Es

ist geruch- und geschmacklos, sowie ohne Einwirkung auf Lackmus. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Kochender Alkohol löst Spuren davon, ebenso werden geringe Mengen gelöst beim Erhitzen mit Amylalkohol, Aceton, Terpentinöl, Ricinusöl, Wachs, Paraffin, Petroleum. Etwas reichlicher löst es sich in Chloroform, am reichlichsten in siedendem Eisessig, Anilin, Nitrobenzol und Phenol. Bei etwa 300° C. verwandelt sich das Indigblau in einen purpurrothen Dampf, der sich beim Abkühlen wieder zu kupferfarbenen Blättchen von Indigblau verdichtet. Die Dampfdichte des Indigblaus (gefunden 9,4) entspricht der Formel $C^{16}H^{10}N^2O^2$. Bei der trockenen Destillation resultiren, neben wenig unzersetzt sublimirendem Indigblau, Anilin, brenzliche Oele, Ammoniumcarbonat, Cyanammonium und viel zurückbleibende Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure und noch leichter rauchende Schwefelsäure lösen das Indigblau mit blauer Farbe, unter Bildung von Sulfosäuren (s. dort), auf. Verdünnte Salpetersäure führt es in Isatin: $C^8H^5NO^2$, concentrirte Salpetersäure, namentlich bei längerem Kochen, in Nitrosalicylsäure: $C^6H^3(NO^2)OH—CO.OH$ (Anilsäure), und Pikrinsäure: $C^6H^2(NO^2)^3.OH$, über. Oxydationsmittel verwandeln das Indigblau zunächst in Isatin, welches bei weiterer Einwirkung jedoch leicht weitere Zersetzung erleidet.

Trockenes Indigblau wird von Chlor zwischen 0 und 100° nicht angegriffen. Im feuchten Zustand oder in Wasser suspendirt, wird es rasch zerstört unter Bildung von Chlorisatin, Dichlorisatin, Trichlorphenol, Trichloranilin etc. Brom wirkt in analoger Weise. Bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird Indigblau ebenfalls rasch zerstört; in geringer Menge wird hierbei Chloranil: $C^6Cl^4O^2$ (Tetrachlorchinon), gebildet.

Durch verdünnte Kalilauge wird Indigblau, selbst bei längerem Kochen, kaum angegriffen; concentrirte Kalilauge von 1,45 specif. Gewicht löst es mit brauner Farbe. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus letzterer Lösung an der Luft wieder Indigblau aus. Beim Kochen mit Kalilauge und Braunstein, sowie beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Orthoamidobenzoësäure: $C^6H^4(NH^2)—CO.OH$ (Anthranilsäure); bei der Destillation mit Kalihydrat wird Anilin: $C^6H^5.NH^2$, gebildet.

Reducirende Agentien führen das Indigblau in Indigweiss über.

Indigsulfosäuren. Bei der Digestion von Indigblau oder von Indigo mit concentrirter oder schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Indigosulfosäuren: die Indigmonosulfosäure oder Phönicinschwefelsäure: $C^{16}H^9N^2O^2.SO^3H$, und die Indigdisulfosäure oder Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$.

Indigmonosulfosäure: $C^{16}H^9N^2O^2.SO^3H$ (Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure, Indigpurpur), ist das erste Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Indigblau. Zu ihrer Darstellung erwärmt man fein vertheilten Indigo oder Indigblau mit der 15- bis 20fachen Menge reiner Schwefelsäure (1,840 specif. Gewicht) bis auf 40° C. und giesst die Lösung dann sofort in viel Wasser. Die Indigmonosulfosäure scheidet sich hierbei in Flocken aus, welche alsdann zu sammeln, mit salzsäurehaltigem Wasser auszuwaschen und zu trocknen sind. Sie bildet eine blaue Masse, die in Alkohol und reinem Wasser, nicht in verdünnten Mineralsäuren löslich ist.

Indigdisulfosäure: $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$ (Indigblauschwefelsäure, Coerulinschwefelsäure, Sulfindigsäure, lösliches Indigblau), ist das weitere Einwirkungsproduct der Schwefelsäure auf Indigblau oder auf Indigmonosulfosäure. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 1 Thl. Indigo oder Indigblau mit

15 Thln. Schwefelsäure (1,84 specif. Gewicht) drei Tage lang auf 40 bis 50° C., oder einige Zeit mit 4 Thln. stark rauchender Schwefelsäure auf 50° C., giesst dann das Reactionsproduct in 50 Thle. Wasser und filtrirt von der ausgeschiedenen Indigmonosulfosäure ab. Um aus dem Filtrat, welches neben Indigdisulfosäure Indigblauunterschwefelsäure (von unbekannter Zusammensetzung) enthält, erstere zu isoliren, digerirt man dasselbe mit gereinigter Wolle, welche beide Säuren aufnimmt, wäscht dieselbe aus und zieht alsdann die tiefblau gefärbte Wolle mit verdünntem Ammoniak aus. Die so erzielte tiefblaue Lösung wird hierauf bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet, der Rückstand zur Entfernung der Indigblauunterschwefelsäure mit Alkohol extrahirt, das Ungelöste alsdann wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Es resultirt hierbei zunächst eine fast farblose Lösung von Indigweissdisulfosäure: $C^{16}H^{10}N^2O^2(SO^3H)^2$, die jedoch an der Luft rasch blau wird und bei dem Verdunsten unter 50° C. die Indigdisulfosäure als amorphe, blaue, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, hygroskopische Masse zurücklässt. Die Salze der Indigdisulfosäure, welche durch Sättigung mit Basen oder durch doppelte Umsetzung dargestellt werden, bilden amorphe, kupferglänzende, in Wasser meist schwer lösliche Massen.

Die Indigodisulfosäure bildet den wesentlichen Bestandtheil der als Reagens verwendeten *Solutio Indigo*. Sie dient ferner in der Sächsischblaufärberei (s. S. 1031) und zur Herstellung des Indigcarmins.

Als Indigcarmin (blauer Carmin) findet das Kaliumsalz und besonders das Natriumsalz der Indigdisulfosäure zum Blaufärben Verwendung. Dieselben werden aus der wässerigen Lösung der rohen Indigdisulfosäure (bereitet durch Lösen von 1 Thl. Indigo in 4 Thln. stark rauchender Schwefelsäure und Verdünnen mit 50 bis 60 Thln. Wasser) durch Ausfällen mit überschüssigem Kaliumcarbonat, bezüglich mit überschüssiger Soda oder Chlornatrium erhalten. Der hierdurch entstandene tiefblaue Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit den zur Fällung benutzten Lösungen ausgewaschen und schliesslich ausgepresst. Der Indigcarmin kommt im Handel entweder als Teig (*en pâte*) vor, oder mit Stärke gemischt und in Täfelchen geformt — Neublau, Indigneublau, Waschblau —.

Indigweiss: $C^{16}H^{12}N^2O^2$ (Indigogen), entsteht als erstes Reductionsproduct des Indigos in alkalischer Lösung; bei weiterer Reduction geht es in andere, nicht näher bekannte Verbindungen über. Aus der Indigküpenflüssigkeit (s. S. 1031) lässt es sich bei Luftabschluss durch Salzsäure als weisses, krystallinisches Pulver abscheiden, welches in Alkohol, Aether und Alkalilaugen, Kalk- und Barytwasser mit gelber Farbe löslich ist. An der Luft oxydirt es sich schnell zu Indigblau.

Isatin: $C^8H^5NO^2$, entsteht bei der Oxydation des Indigos mit Salpetersäure oder Chromsäure. Synthetisch wird es erhalten durch Reduction von Nitrophenylglyoxalsäure in alkalischer Lösung und Abscheiden der gebildeten Amidosäure durch Salzsäure, wobei letztere sogleich in Isatin und Wasser zerfällt:

$CO.C^6H^5$ | $CO.OH$	$CO.C^6H^4(NO^2)$ | $CO.OH$	$CO.C^6H^4(NH^2)$ | $CO.OH$	$CO.C^6H^4.N$ | ‖ $C(OH)$===
Phenylglyoxal-säure	Nitrophenyl-glyoxalsäure	Amidophenyl-glyoxalsäure	Isatin *).

Auch durch Kochen von Orthonitrophenylpropiolsäure (s. S. 1034) mit Natronlauge, sowie aus dem durch Reduction von Orthonitrophenylessigsäure unter Abspaltung von Wasser entstehenden Oxindol (siehe dort) kann Isatin synthetisch erhalten werden, indem man dasselbe in Amidooxindol verwandelt und alsdann letzteres oxydirt:

$CH^2.C^6H^5$ | $CO.OH$	$CH^2.C^6H^4(NO^2)$ | $CO.OH$	$CH^2.C^6H^4(NH^2)$ | $CO.OH$
Phenylessigsäure	Nitrophenyl-essigsäure (1, 2)	Amidophenyl-essigsäure (1, 2)
$CH^2.C^6H^4.NH$ | | CO———	$CH(NH^2).C^6H^4.NH$ | | CO———	$CO.C^6H^4.N$ | ‖ $C(OH)$===
Oxindol	Amidooxindol	Isatin.

Zur Darstellung des Isatins werden 100 g fein gepulverten, besten Indigos in einem Mörser mit 200 g siedenden Wassers zu einem dünnen Brei verrieben und mit weiteren 50 g Wasser in einen Kolben von 3 bis 4 Liter Inhalt gespült. Hierauf kocht man die Mischung auf und fügt in kleinen Portionen 85 g Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht zu. Nach jedesmaligem Zusatz schüttelt man um, lässt die eintretende Reaction vorübergehen und erwärmt dann wieder gelinde. Ist die ganze Menge der Salpetersäure eingetragen, was etwa 20 Minuten beansprucht, so lässt man noch 2 Minuten lang kochen, giebt dann 2 Liter siedendes Wasser zu, um das gebildete Isatin vollständig zu lösen, und filtrirt siedend heiss. Aus dem Filtrat scheidet sich anfangs öliges, aber nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Isatin aus. Das so gewonnene rohe Isatin wird durch Auflösen in Kalilauge, fractionirtes Fällen mit Salzsäure, und Umkrystallisiren des schliesslich resultirenden gelbrothen Niederschlags aus Alkohol gereinigt.

Das Isatin krystallisirt in gelbrothen, glänzenden Prismen, die sich in heissem Wasser und in Alkohol mit rothbrauner, in Aetzalkalien mit violetter Farbe lösen. Beim Erhitzen schmilzt es bei 200 bis 201° C. und sublimirt zum Theil ohne Zersetzung. Kocht man die violette Isatinkaliumlösung, so färbt sie sich gelb; sie enthält alsdann das Kaliumsalz der Isatinsäure: $C^8H^7NO^3$ (Trioxindol, Amidophenylglyoxalsäure). Die Isatinsäure ist sehr wenig beständig; bei der Abscheidung aus ihren Salzen zerfällt sie in ihr Anhydrid, das Isatin, und Wasser. Das Isatin verbindet sich mit sauren Alkalisulfiten, mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin zu krystallisirenden Verbindungen. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure giebt mit Thiophen oder thiophenhaltigem Benzol (s. S. 94 und 879) eine tief blaue Lösung, aus der Wasser einen blauen Farbstoff, das Indophenin: $C^{12}H^7NOS$, abscheidet. Durch Reductionsmittel wird das Isatin, je nach den obwaltenden Bedingungen, in

*) Dem Isatin scheint im freien Zustand die Formel $C^6H^4<^{N}_{CO}>C.OH$ zuzukommen, jedoch liefert es auch Abkömmlinge, welche sich von der Formel $C^6H^4<^{NH}_{CO}>CO$ ableiten. Letztere werden als Pseudoisatin-Verbindungen bezeichnet.

Isatid: $C^{16}H^{12}N^{2}O^{4}$, Dioxindol: $C^{8}H^{7}NO^{2}$, Oxindol: $C^{8}H^{7}NO$, und Indol: $C^{8}H^{7}N$, verwandelt.

Das Isatid: $C^{16}H^{12}N^{2}O^{4}$, welches zum Isatin in ähnlicher Beziehung steht wie das Indigweiss zum Indigblau, entsteht als ein weisses, krystallinisches Pulver bei der Behandlung von Isatin mit Schwefelammoniumlösung oder mit Zink und Salzsäure.

Dioxindol: $C^{8}H^{7}NO^{2}$ (Hydrindinsäure), ist das Anhydrid der Ortho-Amidomandelsäure. Es entsteht durch Kochen von Isatin mit Wasser, Zinkstaub und wenig Salzsäure oder durch Reduction von Isatin mittelst Natriumamalgam, und Zerlegen des zunächst entstehenden Dioxindolnatriums: $C^{8}H^{6}NaNO^{2}$, mit Salzsäure. Es bildet gelbliche, durchsichtige, bei 180° C. schmelzende Krystalle, die sich ziemlich leicht in Wasser und in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung oxydirt sich an der Luft unter Rothfärbung zu Isatin.

Oxindol: $C^{8}H^{7}NO$, ist das Anhydrid der Amidophenylessigsäure (1, 2), aus der es durch freiwillige Wasserabspaltung leicht gebildet wird (s. oben). Es bildet sich bei der Reduction des Dioxindols mittelst Zinn- und Salzsäure oder mittelst Natriumamalgam in saurer Lösung. Es krystallisirt in langen, farblosen, bei 120° C. schmelzenden, unzersetzt sublimirbaren Nadeln, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Salpetrige Säure führt es in Nitrosooxindol: $C^{8}H^{6}(NO)NO$, über, welches durch Reduction sich in Amidooxindol: $C^{8}H^{6}(NH^{2})NO$, verwandelt.

Isomer mit dem Oxindol ist das Indoxyl: $C^{8}H^{6}N.OH$. Es findet sich als Schwefelsäureverbindung: $C^{8}H^{6}N.OSO^{3}H$, in Form eines Kaliumsalzes, als constanter Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser und in sehr geringer Menge auch im normalen menschlichen Harn. Diese Verbindung wurde früher für identisch gehalten mit dem Pflanzenindican und daher als Harnindican bezeichnet. Sie ist die Ursache der bei der Gährung des Harns zuweilen eintretenden Abscheidung von Indigblau und Indigroth. Das indoxylschwefelsaure Kalium bildet weisse, tafelförmige Krystalle, aus denen das Indoxyl durch Salzsäure als ein leicht zersetzbares Oel abgeschieden wird.

Nachweis des Harnindicans (indoxylschwefelsauren Kaliums) im Harn. Zu 15 ccm des ursprünglichen oder auf ein kleines Volum eingedampften Harns füge man in einem Reagensglas 5 ccm Chloroform und eine dem Harnvolum gleiche Menge rauchender Salzsäure. Unmittelbar darauf setze man einen Tropfen concentrirter, frisch bereiteter Chlorkalklösung zu und mische unter sanftem Umschwenken, indem man das Reagensglas nach dem Verschliessen mit dem Daumen auf und nieder wendet. Enthält der Harn nicht zu minimale Mengen von Harnindican, so färbt sich das Chloroform schon nach dem Verbrauch des ersten Tropfens Chlorkalklösung blau. Die Blaufärbung nimmt meist nach Zusatz einiger weiterer Tropfen Chlorkalklösung noch an Intensität zu, jedoch ist ein Ueberschuss davon sorgfältig zu vermeiden. Im letzteren Fall nimmt die Chloroformlösung einen Stich ins Grüne an.

Normaler Harn zeigt bei dieser Prüfung entweder gar keine oder doch nur eine sehr schwache Violettfärbung.

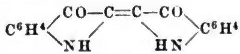
Findet sich Jod im Harn, so färbt sich das Chloroform roth, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod und Indican violett. Eiweisshaltiger Harn ist zuvor durch Aufkochen davon zu befreien; stark gefärbter Harn ist zuvor mit Bleiessig zu entfärben und das Filtrat dann, wie oben erörtert, zu prüfen.

An Stelle der frisch bereiteten Chlorkalklösung kann auch eine ½procentige Lösung von Kaliumpermanganat oder auch **verdünnte Eisenchloridlösung** oder Natriumhypochloritlösung Verwendung finden.

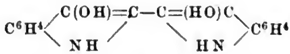
Indol: C^8H^7N, findet sich in geringer Menge, neben **Skatol**: C^9H^9N, einer dem Indol sehr ähnlichen Substanz, in den menschlichen Fäces. Es wird gebildet beim Leiten der Dämpfe von Diäthylanilin, von Cumidin oder von Tetrahydrochinolin durch ein glühendes Rohr; beim Erhitzen von Glycerin, Anilin und Chlorzink auf 170° C.; beim Leiten der Dämpfe des Oxindols über erhitzten Zinkstaub; beim Schmelzen von Oxychinolin mit Kalihydrat; beim Erhitzen des gelben, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigblau entstehenden Products mit Zinkstaub, sowie beim Erhitzen von fast allen Indigoderivaten mit Zinkstaub (neben Skatol); beim Schmelzen von Orthonitrozimmtsäure mit Kalihydrat und Eisenpulver; bei der Digestion von Eiweiss mit Pankreasferment, sowie neben Skatol beim Schmelzen von Eiweiss mit Kalihydrat. Es bildet farblose, etwas fäcalartig riechende, bei 52° C. schmelzende Blättchen, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Seine wässerige Lösung und sein Dampf färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth. Rauchende Salpetersäure ruft in wässeriger Indollösung einen rothen Niederschlag hervor. Mit Pikrinsäure liefert das Indol eine schwer lösliche, aus Benzol in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Zur Darstellung des Indols unterwirft man ein Gemisch gleicher Molecüle Calciumformiat und der Calciumverbindung des Phenylglycocolls der trockenen Destillation.

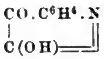
Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen dem Indigblau und Indigweiss, sowie zwischen dem Isatin und seinen Reductionsproducten erläutern:



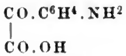
Indigblau



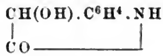
Indigweiss



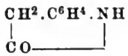
Isatin



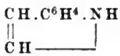
Trioxindol
(Isatinsäure)



Dioxindol



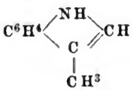
Oxindol



Indol.

Die Homologen des Indols entstehen durch Erhitzen der Phenylhydrazinverbindungen der Aldehyde und Ketone mit der fünffachen Menge Chlorzink auf 180° C. und darauf folgende Destillation des Reactionsproducts mit Wasserdämpfen, z. B.:

$C^6H^5.N^2H{=}CH{-}CH^2{-}CH^3 = NH^3 +$



Propionalphenylhydrazin

Skatol.

Das **Skatol**: C^9H^9N (**Methylindol**), findet sich in dem Holz von *Celtis reticulosa* und in den menschlichen Fäces. Es entsteht beim Erhitzen

von Strychnin mit Aetzkalk, siehe auch Indol. Es bildet farblose, in reinem Zustand geruchlose, meist jedoch fäcalartig riechende, bei 95° C. schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Blättchen. In Wasser und in Ligroin ist das Skatol schwer löslich. Wird ein mit starker Salzsäure befeuchteter Fichtenspan in eine alkoholische Skatollösung eingetaucht, so tritt keine Färbung ein, wird der Fichtenspan dagegen erst mit der Skatollösung befeuchtet und dann in starke Salzsäure getaucht, so färbt er sich erst kirschroth und dann violett. Mit Pikrinsäure liefert das Skatol eine schwer lösliche, in rothen Prismen krystallisirende Verbindung.

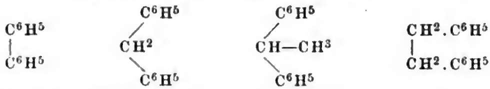
Eine dem Harnindican nahestehende, als Skatoxylschwefelsäure: $C^9H^8N.OSO^3H$, oder Skatolchromogen bezeichnete Substanz findet sich als Kaliumsalz bisweilen im Harn bei *Diabetes mellitus*. Concentrirte Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung dieser Substanz violette Flocken aus, die sich in verdünnten Säuren mit violetter Farbe lösen.

Skatolcarbonsäure: $C^9H^8N-CO.OH$, entsteht bei der Fäulniss von Eiweiss und Blutfibrin. Kleine, bei 164° C. schmelzende Blättchen, welche in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die heisse wässerige Lösung (1 : 10 000) färbt sich beim Kochen mit wenig Eisenchlorid violett. Wird die wässerige Lösung (1 : 1000) mit einigen Tropfen Salpetersäure und Kaliumnitritlösung (von 2 Proc.) versetzt, so tritt eine kirschrothe Färbung und allmälig die Abscheidung eines rothen Farbstoffs auf; letzterer löst sich in Essigäther und in Amylalkohol.

2. Benzolderivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

a) Verbindungen der Diphenylgruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten zwei oder mehrere Benzolkerne, welche entweder direct oder durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome mit einander in Verbindung stehen, z. B.:



Diphenyl — Diphenylmethan — Diphenyläthan — Dibenzyl.

Diphenyl: $C^6H^5.C^6H^5$ (Phenylbenzol), findet sich in den zwischen 240 und 260° C. siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. Es entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Monobrombenzol in Benzol; beim Leiten von Benzol durch glühende Röhren etc. Es bildet grosse, farblose, angenehm riechende, bei 70,5° C. schmelzende Krystallblätter, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether sind. Es siedet bei 254° C. Oxydirt, liefert es Benzoësäure.

Von dem Diphenyl leiten sich, ähnlich wie von dem Benzol, zahlreiche Verbindungen, wie Halogensubstitutionsproducte, Nitro-, Amido-, Azo-, Diazoverbindungen, Sulfosäuren, Phenole, Säuren etc. ab, deren Darstellung und Eigenschaften im Allgemeinen denen der Benzolderivate gleichen.

Diamidodiphenyl: $C^{12}H^8(NH^2)^2$ (Benzidin), entsteht durch Reduction von Dinitrodiphenyl und durch Umlagerung des isomeren Hydrazobenzols (siehe S. 904). Es ist eine zweisäurige Base.

Imidodiphenyl: $C^{12}H^8:NH$ (Carbazol), findet sich in den zwischen 320 und 360° C. siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. Als Nebenproduct tritt es bei der Anilinfabrikation auf, sowie beim Leiten von Anilin oder Diphenylamin durch glühende Röhren. Es bildet farblose, leicht sublimirbare, bei 238° C. schmelzende Blätter.

Diphenylbenzol: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$, entsteht neben Diphenyl beim Leiten von Benzol durch glühende Röhren. Es bildet farblose, bei 205° C. schmelzende Blättchen. Das damit isomere, gleichzeitig gebildete Isodiphenylbenzol schmilzt bei 85° C.

Triphenylbenzol: $C^6H^3(C^6H^5)^3$, entsteht beim Erhitzen von Acetophenon: $C^6H^5—CO—CH^3$, mit Phosphorsäureanhydrid oder, entsprechend der Bildung von Mesitylen aus Aceton (s. S. 872), bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf dieses Keton. Es krystallisirt in grossen rhombischen, bei 169° C. schmelzenden Tafeln.

Diphenylmethan: $C^6H^5—CH^2—C^6H^5$ (Benzylbenzol), durch Erhitzen von Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub gebildet, krystallisirt in farblosen, orangeähnlich riechenden, bei 26,5° C. schmelzenden Nadeln. Es siedet bei 262° C.

Triphenylmethan: $CH(C^6H^5)^3$, entsteht (neben Diphenylmethan) durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es bildet glänzende, farblose, bei 93° C. schmelzende Blättchen.

Ditolyl: $CH^3.C^6H^4—C^6H^4.CH^3$ (aus Parabromtoluol und Natrium), schmilzt bei 121° C.; Dibenzyl: $C^6H^5.CH^2—CH^2.C^6H^5$ (aus Benzylchlorid und Natrium), schmilzt bei 52° C.; Diphenyläthan: $CH^3—CH(C^6H^5)^2$ (aus Benzol, Paracetaldehyd und Schwefelsäure), ist eine bei 268 bis 271° C. siedende Flüssigkeit; Benzyltoluol: $C^6H^5.CH^2—C^6H^4.CH^3$ (aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub), ist eine bei 285° C. siedende Flüssigkeit.

Diphenylenmethan: $C^{13}H^{10}$ oder $CH^2\Big\langle\begin{matrix}C^6H^4\\|\\C^6H^4\end{matrix}$ (Fluoren), findet sich im Steinkohlentheer (zwischen 300 und 305° C. siedend). Es entsteht beim Leiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren. Es bildet farblose, violett fluorescirende, bei 113° C. schmelzende Blättchen.

Diphenyläthylen: $C^6H^5.CH=CH.C^6H^5$ (Stilben, Toluylen), entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd oder auf Benzalchlorid; beim Leiten von Toluol über erhitztes Bleioxyd; bei der Destillation von Benzylsulfid: $(C^6H^5.CH^2)^2S$; beim 36stündigen Erhitzen von Benzaldehyd mit Schwefel auf 180° C. etc. Es krystallisirt in monoklinen, bei 120° C. schmelzenden Blättern.

Tetraphenyläthylen: $(C^6H^5)^2C=C(C^6H^5)^2$, entsteht neben Tetraphenyläthan: $(C^6H^5)^2CH—CH(C^6H^5)^2$, beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub. Ersteres schmilzt bei 221° C., letzteres bei 209° C.

Inden: $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2\\CH\end{matrix}>CH$, findet sich im Steinkohlentheer. Farblose, bei 177 bis 178° C. siedende Flüssigkeit. Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in das bei 176° C. siedende Hydrinden: C^9H^{10}, über.

b) Verbindungen der Naphtalingruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von dem Naphtalin: $C^{10}H^{8}$, ab, einem Kohlenwasserstoff, welcher dem Benzol in seinem Verhalten sehr ähnlich ist.

Naphtalin: $C^{10}H^{8}$.

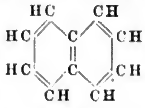
Das Naphtalin findet sich in kleiner Menge in dem Erdöl von Baku, Oelheim und Tegernsee. Es entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe, namentlich wenn die Destillationsproducte in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden. Es ist daher im Leuchtgas, im Braunkohlen-, Steinkohlen- und Holztheer, sowie im Thieröl enthalten. Synthetisch wird es erhalten beim Leiten der Dämpfe von Phenylbutylen: $C^{6}H^{5} . C^{4}H^{7}$, oder von Phenylbutylenbromid: $C^{6}H^{5} . C^{4}H^{7}Br^{2}$, durch eine mit Aetzkalk gefüllte, schwach rothglühende Röhre (vergl. auch S. 1043).

Zur Darstellung des Naphtalins kühlt man die zwischen 180 und 220° C. siedenden Antheile des Steinkohlentheers stark ab und presst das ausgeschiedene Rohnaphtalin aus. Zur weiteren Reinigung schmilzt man das Rohnaphtalin, fügt 5 bis 10 Proc. concentrirte Schwefelsäure und 5 Proc. Braunstein zu, und erhitzt auf dem Wasserbad, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Der nach dem Erkalten resultirende Naphtalinkuchen wird hierauf wiederholt mit Wasser umgeschmolzen und schliesslich der Destillation unterworfen, wobei die zwischen 217 bis 219° C. übergehenden Antheile zu sondern sind.

Im Kleinen kann die Reinigung des Rohnaphtalins auch durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol oder durch Sublimation bewirkt werden.

Das Naphtalin bildet grosse, glänzende, farblose, bei 79,2° C. schmelzende Blätter von eigenartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei 218° C. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether. Es sublimirt schon bei niedriger Temperatur und destillirt leicht mit den Wasserdämpfen über. Entzündet, verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme. Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einer in gelben Nadeln krystallisirenden Verbindung: $[C^{10}H^{8} + C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3} . OH]$.

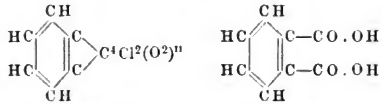
Aus dem Verhalten des Naphtalins gegen gewisse Agentien geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass es nach der Formel:



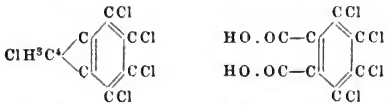
constituirt ist, d. h., dass es zwei Benzolkerne enthält, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben.

Dass das Naphtalin mindestens einen Benzolkern erhält, geht aus der Synthese desselben aus dem Phenylbutylen hervor, ferner auch aus der Oxy-

dation des Naphtalins zu Phtalsäure. Dass die übrigen 4 Atome Kohlenstoff, welche mit jenem einen Benzolkern verbunden sind, ihrerseits mit 2 Atomen Kohlenstoff des letzteren einen zweiten Benzolkern, entsprechend obiger Formel, bilden, ist auf folgende Weise bewiesen worden: Oxydirt man Dichlornaphtochinon: $C^{10}H^4Cl^2(O^2)''$, so entsteht Phtalsäure, es müssen somit die beiden Chloratome und Sauerstoffatome mit den 4 Kohlenstoffatomen des Naphtalins in Verbindung stehen, welche oxydirt werden. Dem Dichlornaphtochinon kommt daher die Formel $C^4H^4.C^2.C^4Cl^2(O^2)''$ zu. Lässt man auf letztere Verbindung Phosphorpentachlorid einwirken, so wird die Gruppe $(O^2)''$ durch 2 Atome Chlor und zugleich noch 1 Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt; es wird daher Pentachlornaphtalin: $C^4H^3Cl.C^2.C^4Cl^4$, gebildet. Oxydirt man letztere Verbindung, so muss entweder Monochlorphtalsäure: $C^4H^3Cl.C^2.(CO.OH)^2$, entstehen, wenn dieselben 4 Kohlenstoffatome oxydirt werden wie im Dichlornaphtochinon, oder es muss Tetrachlorphtalsäure: $(CO.OH)^2.C^2.C^4Cl^4$, gebildet werden, wenn hierbei 4 Kohlenstoffatome des anderen Benzolkerns oxydirt werden und die übrigen 6 Kohlenstoffatome ebenfalls zu einem Benzolkern vereinigt sind. Letzteres ist in der That der Fall; bei der Oxydation des Pentachlornaphtalins wird nicht Monochlorphtalsäure, sondern Tetrachlorphtalsäure gebildet. Es müssen somit in dem Naphtalin zwei Benzolkerne enthalten sein, welche 2 Atome Kohlenstoff gemeinsam haben:



Dichlornaphtochinon : Phtalsäure



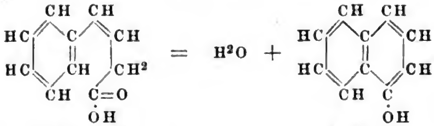
Pentachlornaphtalin : Tetrachlorphtalsäure.

Die obige Constitutionsformel des Naphtalins findet eine Bestätigung durch die folgenden Synthesen: a) Durch Einwirkung von Ortho-Xylylenbromid auf die Natriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureäthers wird der Aether der Tetrahydronaphtalin-Tetracarbonsäure gebildet ($R = C^2H^5$):

$$C^6H^4\!<\!\begin{matrix}CH^2Br\\ CH^2Br\end{matrix} + \begin{matrix}CNa(CO.OR)^2\\ |\\ CNa(CO.OR)^2\end{matrix} = 2NaBr + C^6H^4\!<\!\begin{matrix}CH^2-C(CO.OR)^2\\ |\\ CH^2-C(CO.OR)^2\end{matrix}.$$

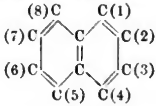
Das Silbersalz der aus letzterem Aether durch Verseifung dargestellten Säure liefert bei der Destillation, neben CO^2 und Ag, Naphtalin.

b) Durch 5 bis 10 Minuten langes Siedenlassen von Phenylisocrotonsäure (durch Erhitzen von Benzaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid darstellbar) entsteht α-Naphtol, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub in Napthalin übergeht:



Phenylisocrotonsäure $\quad$ α-Naphtol.

Auch in dem Naphtalin können, ähnlich wie in dem Benzol, leicht ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt werden. Die Methoden, welche hierbei zur Anwendung gelangen, sind die gleichen wie zur Darstellung der verschiedenen Benzolderivate. Auch die Eigenschaften der Naphtalinabkömmlinge zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Benzols. Die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren ist jedoch bei den Naphtalinabkömmlingen eine noch bei weitem grössere, als dies bei den Benzolderivaten der Fall ist. Da das Naphtalin selbst als ein zweifach substituirtes Benzol aufgefasst werden kann, so wird die Isomerie nicht allein bedingt durch die verschiedene relative Stellung der eingeführten Atome oder Atomgruppen zu einander, sondern auch noch durch die relative Stellung derselben zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne. Bezeichnet man die Wasserstoffatome am Naphtalinkern mit den Zahlen 1 bis 8:



so stehen je vier derselben gleichartig zu der Verbindungsstelle, nämlich 1, 4, 5 und 8, sowie 2, 3, 6 und 7. Wird daher eines der vier ersten Wasserstoffatome durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe ersetzt, so muss eine andere Verbindung entstehen, als wenn eines der vier anderen Wasserstoffatome durch das gleiche Element oder durch die gleiche Atomgruppe substituirt wird. In der That kennt man von vielen Monosubstitutionsproducten des Naphthalins zwei Isomere, welche man als α- und β-Derivate unterscheidet. Findet ein Ersatz eines der Wasserstoffatome 1, 4, 5, 8 statt, also benachbart der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne, so bezeichnet man die betreffende Verbindung als α-Derivat (α-Stellung), während die von der Verbindungsstelle weiter entfernten Wasserstoffatome 2, 3, 6, 7 β-Derivate (β-Stellung) liefern. Während beim Benzol von jedem Monosubstitutionsproduct nur je eine Modification, von jedem Disubstitutionsproduct aber drei Isomere existiren, sind bei Naphtalin von jedem Monosubstitutionsproduct zwei und von den Disubstitutionsproducten sogar zehn Isomere möglich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Naphtalin bei gelindem Erwärmen auf unter Bildung von α- und von β-Naphtalinmonosulfosäure: $C^{10}H^7.SO^3H$, welche mittelst ihrer Baryum- oder Bleisalze getrennt werden können — die Salze der α-Säure sind in Wasser leichter löslich als die der β-Säure —. Bei längerem Erhitzen von Naphtalin und Schwefelsäure werden Naphtalindisulfosäuren: $C^{10}H^6(SO^3H)^2$, gebildet. Starke Salpetersäure bildet in der Kälte α-Nitronaphtalin: $C^{10}H^7(NO^2)$; in der Wärme entstehen Dinitronaphtaline: $C^{10}H^6(NO^2)^2$, und bei anhaltendem Kochen resultirt Phtalsäure. Leitet man Chlor über Naphtalin, so schmilzt es und bildet Chloradditionsproducte: Naphtalindichlorid: $C^{10}H^8Cl^2$, blassgelbes Oel; Naphtalintetrachlorid: $C^{10}H^8Cl^4$, farblose, bei 182° C. schmelzende Krystalle. Durch Kochen

mit alkoholischer Kalilösung entsteht aus letzteren Verbindungen Monochlornaphtalin: $C^{10}H^{7}Cl$, und Dichlornaphtalin: $C^{10}H^{6}Cl^{2}$. Brom erzeugt in Schwefelkohlenstofflösung flüssiges α-Monobromnaphtalin: $C^{10}H^{7}Br$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht das Naphtalin in flüssige Hydroverbindungen über: Di-, Tetra-, Hexa- und Decahydronaphtalin: $C^{10}H^{10}$, $C^{10}H^{12}$, $C^{10}H^{14}$ und $C^{10}H^{18}$. Durch Chromsäure wird das Naphtalin (in Eisessiglösung) zu α-Naphtochinon: $C^{10}H^{6}O^{2}$, oxydirt; letzteres krystallisirt in gelben, bei 125° C. schmelzenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen, rhombischen Tafeln. Braunstein und Schwefelsäure oxydiren das Naphtalin zu Dinaphtyl: $C^{10}H^{7} . C^{10}H^{7}$, welches in glänzenden, bei 154° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Das Naphtalin findet Verwendung zu Beleuchtungszwecken (Albocarbon, zum Carburiren von Leuchtgas), zur Darstellung von Phtalsäure, von Naphtalinverbindungen, von Naphtalinfarbstoffen (Magdalaroth, Martiusgelb) etc.

Prüfung. Die Reinheit des zu arzneilichen Zwecken in sehr beschränktem Maasse verwendeten Naphtalins ergiebt sich zunächst durch die äussere Beschaffenheit, den Schmelzpunkt (80° C.), die vollständige Flüchtigkeit und die neutrale Reaction der alkoholischen Lösung. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure im Wasserbad trete keine oder doch höchstens eine blassröthliche Färbung auf: Harze, fremde Theerbestandtheile.

α-Nitronaphtalin: $C^{10}H^{7} . NO^{2}$, wird erhalten durch Anrühren von 1 Thl. gepulverten Naphtalins mit 5 Thln. kalter roher Salpetersäure (1,325 specif. Gewicht), die zuvor mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure gemischt ist. Nachdem die wiederholt durch Zerreiben zerkleinerte Masse einige Tage mit der Säure in Berührung geblieben, wird das gebildete Nitronaphtalin mit Wasser gewaschen und schliesslich aus heissem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Es bildet gelbe, bei 61° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Das α-Nitronaphtalin dient als „Entscheinungspulver" zur Beseitigung des blauen Scheins des Petroleums, der Harzöle und Mineralöle.

β-Nitronaphtalin: $C^{10}H^{7}.NO^{2}$, wird aus β-Nitronaphtylamin durch Diazotirung etc. (vergl. S. 900) erhalten. Gelbe, bei 79° C. schmelzende Nadeln.

α-Amidonaphtalin: $C^{10}H^{7}.NH^{2}$, a-Naphtylamin, wird dargestellt entsprechend dem Anilin, siehe S. 892, durch Reduction des α-Nitronaphtalins mittelst Eisenpulver und Salzsäure. Nach vollendeter Umwandlung wird das gebildete Naphtylamin nach Zusatz von Aetzkalk durch directe Destillation abgeschieden. Dasselbe wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf α-Naphtol bei 250° C. Es krystallisirt in farblosen, unangenehm riechenden, bei 50° C. schmelzenden Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Es siedet über 300° C., sublimirt jedoch schon weit unterhalb dieser Temperatur. An der Luft färbt es sich braunroth. Mit Säuren vereinigt es sich zu leicht löslichen, krystallisirbaren Salzen. Oxydirende Agentien, wie Eisenchlorid und Chromsäure, erzeugen in den Lösungen der Naphtylaminsalze einen blauen Niederschlag, der sich bald in ein purpurrothes Pulver von Oxynaphtylamin: $C^{10}H^{7}O . NH^{2}$, verwandelt.

Das Napthylamin dient zur Herstellung von Magdalaroth, Martiusgelb und von anderen Naphtalinfarbstoffen.

β-Amidonaphtalin, β-Naphtylamin: $C^{10}H^{7}.NH^{2}$, wird durch Erhitzen von β-Naphtol mit Chlorzink-Ammoniak auf 210° C. (neben Dinaphtylamin: $[C^{10}H^{7}]^{2}NH$) gebildet. Glänzende, geruchlose, bei 112° C. schmelzende Blättchen, die mit Eisenchlorid etc. keine Blaufärbung geben.

Die beiden Naphtylamine werden durch Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung in flüssige **Tetrahydronaphtylamine**: $C^{10}H^{11}.NH^2$, verwandelt. Das salzsaure Tetrahydro-β-Naphtylamin: $C^{10}H^{11}.NH^2, HCl$, welches farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildet, zeigt mydriatische Wirkungen. Es ist als „**Thermin**“ arzneilich empfohlen.

Von der **Naphtalinmonosulfosäure**: $C^{10}H^7.SO^3H$, existiren, wie bereits S. 1044 erwähnt, zwei Isomere, eine α- und eine β-Verbindung. Die α-Säure wird hauptsächlich gebildet, wenn man 4 Thle. Naphtalin mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden auf 80° C. erhitzt; die β-Säure dagegen, wenn man gleiche Theile Naphtalin und concentrirte Schwefelsäure unter Umrühren mehrere Stunden lang auf 160° C. erhitzt. In letzterem Fall geht die anfangs gebildete α-Säure grösstentheils in β-Säure über. Zur Trennung von α- und β-Säure verdünnt man das Reactionsproduct mit Wasser, filtrirt vom unveränderten Naphtalin ab, neutralisirt in der Wärme mit Kreide, filtrirt abermals und verdampft zur Krystallisation. Hierbei scheidet sich zunächst das schwerer lösliche Calciumsalz der β-Säure aus, während das Salz der α-Säure in der Mutterlauge verbleibt und erst bei weiterem Eindampfen auskrystallisirt. Auch mittelst der Baryum- oder auch der Bleisalze kann die Trennung beider Säuren bewirkt werden:

α-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Ca + 2H^2O$	erfordert	16,5	Thle.	Wasser	und	19,5	Thle. Alkohol
α-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Ba + H^2O$	„	87,0	„	„	„	350,5	„ „
α-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Pb + 3H^2O$	„	27,0	„	„	„	11	„ „
β-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Ca$	„	76	„	„	„	437	„ „
β-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Ba + H^2O$	„	290	„	„	„	1950	„ „
β-$(C^{10}H^7.SO^3)^2Pb + H^2O$	„	115	„	„	„	305	„ „

zur Lösung.

Die freie α-Säure ist eine zerfliessliche Masse, die freie β-Säure eine blätterig-krystallinische, sich wie Talk anfühlende, nicht zerfliessliche Masse.

Auch von den **Hydroxylderivaten des Naphtalins**: $C^{10}H^7.OH$, den **Naphtolen**, ist eine α- und eine β-Modification bekannt. Dieselben werden gebildet beim Schmelzen der Natriumsalze der entsprechenden Naphtalinmonosulfosäure (durch Umsetzung der Calciumsalze durch Natriumcarbonat darzustellen) mit der doppelten Menge Aetznatron, dem eine zur Lösung eben genügende Menge Wasser zugesetzt ist. Die so erhaltene Schmelze wird alsdann in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, die ausgeschiedenen Naphtole gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die weitere Reinigung kann durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser oder durch Destillation oder durch Sublimation bewirkt werden.

Das **α-Naphtol**: $C^{10}H^7.OH$, findet sich in kleiner Menge im Steinkohlentheer. Synthetisch wird es erhalten durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure: $C^6H^5.C^4H^5O^2$, auf ihren Siedepunkt (s. S. 1044).

Das α-Naphtol krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden, bei 95° C. schmelzenden, phenolartig riechenden Nadeln. Es siedet gegen 280° C., sublimirt aber schon bei gelindem Erwärmen und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Chlorkalk färbt seine wässerige Auflösung violett. Eisenchlorid scheidet aus der wässerigen Lösung einen weissen, bald violett werdenden Niederschlag von **α-Dinaphtol**: $C^{20}H^{12}(OH)^2$, ab. Mit Pikrinsäure verbindet sich das α-Naphtol zu einer in orangerothen Nadeln krystallisirenden Verbindung: $C^{10}H^7.OH + C^6H^2(NO^2)^3.OH$. Chlorwasser ruft in der wässerigen α-Naphtollösung einen weissen Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit

bläulicher Farbe wieder löst. Ueber das Verhalten gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid, sowie gegen Chloralhydrat siehe β-Naphtol; über das Verhalten gegen Chloroform und Kalilauge siehe S. 144. Durch Einwirkung von Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung geht das α-Naphtol in Tetrahydro-α-Naphtol: $C^{10}H^{11}.OH$, über; naphtalinähnliche, bei 69° C. schmelzende Tafeln, welche noch phenolartigen Charakter haben.

Das Nitro-α-Naphtol: $C^{10}H^{6}(NO^{2}).OH$, erhalten durch Kochen von Nitronaphtylamin mit alkoholischer Kalilauge oder durch Einwirkung von Luft auf ein Gemisch von Nitronaphtalin, Kalilauge und Aetzkalk, krystallisirt in gelben, bei 164° C. schmelzenden Nadeln. Sein Natriumsalz diente zeitweilig als gelber Farbstoff — Campobellogelb —.

Dinitro-α-Naphtol: $C^{10}H^{5}(NO^{2})^{2}.OH$, kann ebenso wenig wie das Mononitro-α-Naphtol durch directe Nitrirung von α-Naphtol erhalten werden. Es entsteht beim Erwärmen von Naphtylamin, Naphtolsulfosäure und von salzsaurem Diazonaphtalin (aus salzsaurem Naphtylamin und salpetriger Säure darstellbar) mit Salpetersäure. Es krystallisirt in gelben, bei 138° C. schmelzenden Nadeln. Sein Natrium- und Calciumsalz dient als gelber Farbstoff — Martiusgelb, Manchestergelb, Naphtalingelb —.

Rauchende Salpetersäure führt das Dinitronaphtol in Trinitronaphtol: $C^{10}H^{4}(NO^{2})^{3}.OH$ (Naphtalinpikrinsäure), über (Schmelzpunkt 177° C.), dessen Salze noch schöner gelb färben, als die des Dinitronaphtols.

β-Naphtol: $C^{10}H^{7}.OH$.

Moleculargewicht: 144.

(In 100 Theilen, C: 83,34; H: 5,55; O: 11,11.)

Beta-Naphtolum, Isonaphtol.

Das β-Naphtol krystallisirt in kleinen, weissen, glänzenden, rhombischen, fast geruchlosen, bei 123° C. schmelzenden Blättchen. Es siedet gegen 290° C. und lässt sich leicht sublimiren. Das β-Naphtol löst sich in etwa 1000 Thln. kalten und in 75 Thln. heissen Wassers, dagegen ist es leicht löslich in Alkohol und in Aether. Chlorkalklösung ruft keine Färbung hervor. Eisenchloridlösung ruft in der wässerigen β-Naphtollösung zunächst eine grünliche Färbung hervor; nach einiger Zeit erfolgt eine Abscheidung weisser Flocken von β-Dinaphtol: $C^{20}H^{12}(OH)^{2}$. Ammoniak, Kalilauge, Kalkwasser etc. rufen in der wässerigen Lösung des β-Naphtols eine violette Fluorescenz hervor; Chlorwasser erzeugt eine weisse Trübung, die auf Zusatz von Ammoniak, unter Grünfärbung der Mischung, wieder verschwindet. Mit Pikrinsäure liefert das β-Naphtol ebenfalls ein orangerothes Pikrat. Wird das β-Naphtol mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 80 bis 100° C. erwärmt, die Lösung hierauf mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und dann mit Bleiweiss neutralisirt, so wird das Filtrat durch Eisenchlorid violett gefärbt. α-Naphtol liefert unter diesen Bedingungen eine schöne grüne Färbung. Wird β-Naphtol mit der 25 fachen Menge Chloralhydrat 10 Minuten lang im Wasserbad erwärmt, so nimmt die Mischung eine tiefblaue Farbe an; α-Naphtol liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen eine rubinrothe Färbung. Alkohol löst das Reactionsproduct im ersteren Fall mit blauer, im letzteren mit rother Farbe.

Durch Einwirkung von Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung geht das β-Naphtol in zwei isomere Tetrahydro-β-Naphtole: $C^{10}H^{11}.OH$,

über, von denen das eine, welches die OH-Gruppe in dem nicht hydrirten Benzolkern enthält, weisse, bei 58° C. schmelzende Nadeln von phenolartigem Charakter bildet, wogegen das andere, welches die OH-Gruppe in dem hydrirten Benzolkern enthält, ein zähflüssiges, salbeiartig riechendes Oel, ohne phenolartigen Charakter ist. Letzteres ähnelt dem Borneol, Menthol und anderen alkoholartigen Körpern.

Prüfung. Die Reinheit des β-Naphtols ergiebt sich durch die Farbe, den Schmelzpunkt, die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaction und durch obige Reactionen. In Ammoniakflüssigkeit löse es sich vollständig (1 : 50) auf zu einer nur blassgelblich gefärbten Flüssigkeit.

Arzneilich finden die Naphtole, besonders das β-Naphtol, ihrer phenolartigen Eigenschaften wegen eine beschränkte Anwendung, dagegen dienen sie im ausgedehnten Maasse zur Herstellung zahlreicher Farbstoffe (siehe Theerfarben).

β-Naphtolnatrium: $C^{10}H^7.ONa$, Mikrocidin, durch Eindampfen von β-Naphtol mit ausgekochter Natronlauge in äquivalenten Mengen bei möglichstem Luftabschluss darstellbar, bildet ein weisses, leicht veränderliches Pulver, welches sich in 3 Thln. Wasser löst.

β-Naphtolwismuth: $C^{10}H^7.O(BiO)$?, *Bismuthum β-naphtolicum*, ist ein hellbraunes, in Wasser unlösliches Pulver.

β-Naphtolquecksilber: $[C^{10}H^7.O]^2Hg$ (?), *Hydrargyrum β-naphtolicum*, durch Fällen von Quecksilberoxydnitratlösung mit β-Naphtolnatriumlösung darstellbar, bildet ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver.

β-Naphtolquecksilberacetat ist ein weisses, krystallinisches, der Phenol- und Thymolverbindung ähnliches Pulver.

Dijod-β-Naphtol, Napthol-Aristol, bildet ein grüngelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform ist. Wird ähnlich wie das Aristol (siehe S. 934) dargestellt.

β-Naphtolsulfosaures Calcium: $[C^{10}H^6(OH)SO^3]^2Ca + 3H^2O$. Asaprol, Abrastol, wird als Antisepticum arzneilich und technisch empfohlen. Zur Darstellung dieses Salzes wird β-Naphtol (10 Thle.) mit concentrirter Schwefelsäure (8 Thle.) im Wasserbad erwärmt, bis sich die Masse in Wasser klar löst, das Reactionsproduct dann mit Wasser verdünnt, heiss mit Calciumcarbonat gesättigt und nach dem Filtriren zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand lässt sich alsdann das α-naphtolsulfosaure Calcium durch Ausziehen mit heissem Alkohol isoliren. Weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver, welches leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich ist. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau.

Zum Nachweis von Abrastol im Wein schüttele man 50 ccm Wein mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure und 25 g Bleisuperoxyd 5 Minuten lang, filtrire alsdann und schüttele hierauf das klare Filtrat mit 1 ccm Chloroform. Bei Gegenwart von Abrastol nimmt letzteres eine gelbe Farbe an. Wird der Chloroformauszug bei mässiger Wärme verdunstet und der gelbe Rückstand mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so tritt eine Grünfärbung ein (nach L. Briand noch bei Gegenwart von 0,01 bis 0,02 g Abrastol).

β-Naphtolsulfosaures Aluminium: $[C^{10}H^6(OH)SO^3]^6Al^2$, Alumnol, durch Umsetzung von β-naphtolsulfosaurem Baryum mit Aluminiumsulfat darstellbar, bildet ein weisses, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lös-

liches, antiseptisch wirkendes Pulver. Die Lösungen des Alumnols zeigen blaue Fluorescenz.

Das Natriumsalz einer Amido-β-Naphtolsulfosäure: $C^{10}H^5(NH^2)(OH)SO^3Na$, dient unter dem Namen Eikonogen als photographischer Entwickler.

Benzoyl-β-Naphtol: $C^{10}H^7.OC^7H^5O$, Benzonaphtol, wird erhalten durch Erhitzen von äquivalenten Mengen von β-Naphtol mit Benzoylchlorid zunächst auf 125° C. und schliesslich $^1/_2$ Stunde lang auf 175° C. Das resultirende Product wird alsdann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, geruch- und geschmacklose, bei 110° C. schmelzende Nadeln, die sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform lösen.

Das Dioxynaphtalin: $C^{10}H^6(OH)^2$, und das Trioxynaphtalin: $C^{10}H^5(OH)^3$, sind in mehreren isomeren Modificationen bekannt. Dieselben zeigen ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Benzolderivate.

Zwei Trioxynaphtaline, das α- und das β-Hydrojuglon, finden sich in den grünen Wallnussschalen vor und lassen sich daraus leicht durch Ausziehen mit Wasser, unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür gewinnen. Die erzielten Auszüge sind hierauf wiederholt mit Aether auszuschütteln und der Verdunstungsrückstand des Aetherextracts mit Chloroform zu behandeln, worin α-Hydrojuglon unlöslich, β-Hydrojuglon leicht löslich ist.

Das α-Hydrojuglon bildet farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 169° C. schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (1 : 200), leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft oxydirt es sich rasch zu Juglon: $C^{10}H^5(OH)\{O^2$, Oxynaphtochinon, welches orangegelbe, bei 150° C. unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet, die kaum in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether und Chloroform, sowie in Kalilauge (mit violetter Farbe) löslich sind.

β-Hydrojuglon krystallisirt in glänzenden, in Wasser und in Alkohol schwer löslichen, dünnen Tafeln, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind. An der Luft und unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln geht es nicht in Juglon über. Durch Kochen mit Salzsäure enthaltendem Alkohol wird es in α-Hydrojuglon verwandelt.

Ueber α-Naphtochinon: $C^{10}H^6\{O^2$, s. S. 1045. β-Naphtochinon: $C^{10}H^6\{O^2$, entsteht durch Oxydation von Amido-β-Naphtol; rothe, geruchlose, nicht flüchtige Nadeln. γ-Naphtochinon: $C^{10}H^6\{O^2$, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrom-α-Naphtol entstehend, krystallisirt in blassgelben Nadeln, die sich bei 220° C. zersetzen, ohne zu schmelzen. Oxynaphtochinon: $C^{10}H^5(OH)\{O^2$ (Naphtalinsäure), entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Diimidonapthol: $C^{10}H^5(NH)^2.OH$ (durch Einwirkung von Luft oder Eisenchlorid auf Diamido-α-Naphtol: $C^{10}H^5(NH^2)^2.OH$, darstellbar), mit verdünnter Salzsäure auf 120° C. Es bildet gelbe, bei 189° C. schmelzende Nadeln. Dioxy-α-Naphtochinon: $C^{10}H^4(OH)^2\{O^2$ (Naphtalizarin), zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin aus Anthracen. Es entsteht durch Eintragen von α-Dinitronaphtalin: $C^{10}H^6(NO^2)^2$, und granulirtem Zink in ein auf 200° C. erhitztes Gemisch von concentrirter und rauchender Schwefelsäure. Es sublimirt in rothen Nadeln mit grünem Metallglanz. In Alkohol löst es sich mit rother, in Ammoniak mit blauer Farbe. In seinen Lösungen erzeugen Kalk- und Barytwasser violettblaue, Bleiessig blaue, Eisensalze schwarze, Alaun carmoisinrothe Fällungen.

Von den Naphtalinmonocarbonsäuren: $C^{10}H^7—CO.OH$, sind zwei isomere Modificationen, die α- und β-Naphtoësäure, bekannt. Dieselben werden dargestellt durch Kochen von α-, bezüglich β-Cyannaphtalin: $C^{10}H^7.CN$ (Naphtonitril), mit alkoholischer Kalilauge:

$$C^{10}H^7.CN + KOH + H^2O = C^{10}H^7—CO.OK + NH^3.$$

Nach beendeter Umsetzung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Naphtoësäure ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen und aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Die zur Naphtoësäuredarstellung erforderlichen Cyannaphtaline werden gewonnen durch trockene Destillation eines innigen Gemenges von 2 Thln. naphtalinsulfosauren Natriums und 1 Thl. Cyankalium. Das α-naphtoësaure Kalium entsteht auch beim Schmelzen von α-naphtalinsulfosaurem Kalium mit ameisensaurem Kalium.

Die α-Naphtoësäure: $C^{10}H^7—CO.OH$, krystallisirt in farblosen, bei 160° C. schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, die in kochendem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Die β-Naphtoësäure: $C^{10}H^7—CO.OH$ (Isonaphtoësäure), krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, sublimirbaren, bei 182° C. schmelzenden Nadeln, welche schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt zerfallen beide Naphtoësäuren in Naphtalin und Kohlensäure.

Die beiden Naphtoësäuren finden an Stelle von Benzoësäure in der Anilinfarbenfabrikation Verwendung. α-Naphtoësäure ist auch als Antisepticum arzneilich empfohlen.

Oxynaphtoësäuren: $C^{10}H^6(OH)—CO.OH$, Naphtolcarbonsäuren, werden aus α- und β-Naphtolnatrium, entsprechend der Darstellung der Salicylsäure, durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid gewonnen. Nadelförmige, bei 186° C., bezüglich bei 156° C. schmelzende Krystalle. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Als Antiseptica empfohlen.

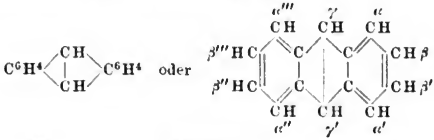
α-Methylnaphtalin: $C^{10}H^7.CH^3$, und β-Methylnaphtalin: $C^{10}H^7.CH^3$, finden sich im Steinkohlentheer; farbloses, bei 241° C. siedendes Oel, bezüglich farblose, bei 32,5° C. schmelzende Blättchen. Dimethylnaphtalin: $C^{10}H^6(CH^3)^2$, findet sich ebenfalls im Steinkohlentheer; Siedepunkt 250° C.

Aethylennaphtalin: $C^{10}H^6:C^2H^4$ (Acenaphten), ist in den bei 260 bis 280° C. siedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten. Es bildet sich beim Leiten von Aethylnaphtalin: $C^{10}H^7.C^2H^5$, oder von einem Gemenge aus Benzol- und Aethylendampf durch glühende Röhren. Es krystallisirt in farblosen, bei 95° C. schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation liefert es Naphtalsäure: $C^{10}H^6(CO.OH)^2$, feine Nadeln, die bei 140 bis 150° C., ohne zu schmelzen, in Naphtalsäureanhydrid: $C^{10}H^6\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O$, übergehen; letzteres schmilzt bei 266° C. Ueber schwach glühendes Bleioxyd geleitet, geht das Acenaphten in Acenaphtylen: $C^{10}H^6:C^2H^2$, über, welches in gelblichweissen, bei 92 bis 93° C. schmelzenden, schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirenden Tafeln krystallisirt.

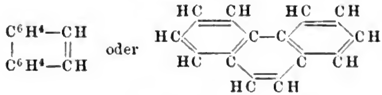
c) Verbindungen der Anthracen- und Phenanthrengruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von den beiden isomeren, im Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffen $C^{14}H^{10}$, dem Anthracen

und dem Phenanthren, ab. Aus ihrem Verhalten und ihren Bildungsweisen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass auch sie, ähnlich wie das Naphtalin, in naher Beziehung zum Benzol stehen und ihre Constitution durch nachstehende Formeln auszudrücken ist:



Anthracen



Phenanthren.

Beide Kohlenwasserstoffe enthalten somit je zwei Benzolkerne, die je durch die Gruppe C^2H^2 zusammengehalten werden. Während jedoch im Anthracen die Verbindung der beiden Benzolreste C^6H^4 nur durch $>CH-CH<$ geschieht, sind dieselben im Phenanthren mit einer Affinitätseinheit direct mit einander verbunden und ausserdem noch durch $-CH=CH-$ zusammengehalten.

Anthracen: $C^{14}H^{10}$.

Das Anthracen findet sich in den von 310 bis 360° C. übergehenden Antheilen des Steinkohlentheers, sowie im Stuppfett von Idria. Künstlich wird es gewonnen durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Al^2Cl^6, oder mit Wasser auf 190° C. (neben Dibenzyl); beim Leiten von Benzyltoluol durch ein glühendes Rohr oder über erhitztes Bleioxyd; beim Erhitzen von Phenyltolylketon: $C^6H^5-CO-C^7H^7$, mit Zinkstaub; bei der Einwirkung von Al^2Cl^6 auf ein Gemisch von Benzol mit Methylenchlorid oder mit Acetylendibromid oder mit Acetylentetrabromid, sowie bei der Einwirkung der Glühhitze auf viele organische Körper.

Zur Gewinnung des Anthracens wird der zwischen 310 und 360° übergehende Antheil des Steinkohlentheers abgekühlt, die ausgeschiedene feste Masse durch starkes Auspressen von anhaftendem Oel befreit und die zerkleinerten Pressrückstände wiederholt bei gelinder Wärme mit Petroleumbenzin (zur Entfernung von Phenanthren, Acenaphten etc.) digerirt. Zur weiteren Reinigung unterwirft man das Anthracen der Sublimation, indem man durch die geschmolzene Masse einen schwachen Dampfstrahl treibt und die Anthracendämpfe in Kammern als feine weisse Blättchen verdichtet. Um letzteres Product in vollständig reinen Zustand zu verwandeln, bedarf es noch einer wiederholten Umkrystallisation aus Benzol oder aus kochendem Alkohol.

Das Anthracen bildet farblose, blau fluorescirende, bei 213° C. schmelzende, monokline Tafeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Benzol sind. Es siedet gegen 350° C., sublimirt jedoch schon bei niedrigerer Temperatur. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu der in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung $[C^{14}H^{10} + 2C^6H^2(NO^2)^3.OH]$. Beim Stehen einer kalt gesättigten Lösung des An-

thracens in Benzol im Sonnenlicht scheidet sich **Paranthracen**: $(C^{14}H^{10})^n$, in farblosen, bei 244°C. schmelzenden Tafeln aus. Beim Schmelzen geht letzteres wieder in gewöhnliches Anthracen über.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anthracen bei 100°C. unter Bildung zweier isomerer **Disulfosäuren**: $C^{14}H^8(SO^3H)^2$. Salpetersäure erzeugt **kein Nitroanthracen**, sondern nur **Anthrachinon**: $C^{14}H^8\{O^2$, und **Dinitroanthrachinon**: $C^{14}H^6(NO^2)^2\{O^2$. Chlor und Brom führen das Anthracen, je nach der Art der Einwirkung, in Additions- und in Substitutionsproducte über. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es in **Anthracendihydrür**: $C^{14}H^{12}$, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 220°C. in **Anthracenhexahydrür**: $C^{14}H^{16}$, verwandelt. Oxydirende Agentien führen das Anthracen in **Anthrachinon**: $C^{14}H^8\{O^2$, über.

Von den **Monosubstitutionsproducten** des Anthracens existiren je drei Isomere, welche man als α-, β- und γ-Derivate (vergl. S. 1051) unterscheidet. Durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch gleiche Elemente oder gleiche Atomgruppen können zehn isomere **Disubstitutionsproducte** gebildet werden. Von diesen zahlreichen Abkömmlingen des Anthracens sind besonders das Anthrachinon und seine Derivate von Interesse.

Anthrachinon: $C^{14}H^8\{O^2$ (**Diphenylenketon**: $C^6H^4<\substack{CO\\CO}>C^6H^4$), bildet sich beim Erwärmen von Anthracen, Anthracenhydrür, Dichlor- und Dibromanthracen mit Salpetersäure oder Chromsäure. Synthetisch wird es erzeugt durch Oxydation von flüssigem Phenyltolylketon: $C^6H^5—CO—C^7H^7$, mit Chromsäure oder beim Leiten desselben über erhitztes Bleioxyd; beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid: $C^6H^4(COCl)^2$, mit Benzol und Zinkstaub auf 220°C.; beim Erhitzen von Ortho-Benzoylbenzoësäure: $(C^6H^5.CO).C^6H^4—CO.OH$, mit P^2O^5 auf 200° C., sowie in kleiner Menge bei der Darstellung des Benzophenons aus benzoësaurem Calcium.

Zur Darstellung löst man 1 Thl. reinen Anthracens in 10 Thln. Eisessig, erwärmt die Lösung und fügt ihr allmälig 2 Thle. gepulverten Kaliumdichromats oder 1,4 Thle. Chromsäureanhydrid, welches zuvor in etwas Eisessig gelöst ist, zu. Lässt die Reaction nach, so ist sie durch Erwärmung auf dem Wasserbad zu unterstützen. Ist die Oxydation beendet, so verdünnt man die tief grün gefärbte Flüssigkeit mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene Anthrachinon aus, trocknet es und reinigt es durch Sublimation oder durch Umkrystallisation aus Benzol. Zur technischen Darstellung des als Ausgangsmaterial für die Alizarinfabrikation dienenden Anthrachinons wendet man Anthracen von 60 bis 85 Proc. $C^{14}H^{10}$ an, und bewirkt die Oxydation der fein gemahlenen, mit Wasser angerührten Masse durch eine berechnete Menge Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Die Reinigung des Rohanthrachinons geschieht meist durch Erhitzen desselben mit der zwei- bis dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100 bis 110°C., bis eine vollständige Lösung erzielt ist. Nach dem Erkalten krystallisirt das Anthrachinon unverändert aus, während die Beimengungen als Sulfosäuren in Lösung bleiben.

Das Anthrachinon bildet, durch Sublimation gereinigt, glänzende, gelbe, bei 277° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in siedendem Benzol sind. Es ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Schweflige Säure reducirt es (abweichend von anderen Chinonen) nicht; beim Erhitzen mit Jodwasserstoff oder mit Zinkstaub geht es in Anthracen über. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Benzoësäure.

Oxyanthrachinone: $C^{14}H^{7}(OH)\{O^{2}$, sind in zwei Isomeren bekannt: β-Oxyanthrachinon und Erythrooxyanthrachinon.

β-Oxyanthrachinon: $C^{14}H^{7}(OH)\{O^{2}$, entsteht beim vorsichtigen Schmelzen von Bromanthrachinon: $C^{14}H^{7}Br\{O^{2}$, oder von Anthrachinonmonosulfosäure: $C^{14}H^{7}(SO^{3}H)\{O^{2}$, mit Kalihydrat, sowie beim Erhitzen von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure (neben Erythrooxyanthrachinon). Es bildet sublimirbare gelbe Nadeln oder Blättchen, welche sich in Aetzalkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser mit rothbrauner Farbe lösen.

Das Erythrooxyanthrachinon: $C^{14}H^{7}(OH)\{O^{2}$, krystallisirt in gelbrothen, sublimirbaren, bei 190 bis 191° C. schmelzenden Nadeln, welche in verdünntem Ammoniak unlöslich sind. Mit Kalk- und Barytwasser liefert es eine dunkelrothe, unlösliche Verbindung.

Bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat gehen beide Oxyanthrachinone unter Entwickelung von Wasserstoff in Alizarin über.

Dioxyanthrachinone: $C^{14}H^{6}(OH)^{2}\{O^{2}$, existiren der Theorie nach zehn isomere.

1. Alizarin: $C^{14}H^{6}(OH)^{2}\{O^{2}$.

(Ortho-Dioxyanthrachinon, Krapproth.)

Das Alizarin ist als solches in alter Krappwurzel enthalten. Die frische Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthält kein fertig gebildetes Alizarin, sondern nur ein Glycosid, die Rubierythrinsäure: $C^{26}H^{28}O^{14}$, welches erst bei der Behandlung mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie durch Einwirkung von Fermenten in Alizarin und Traubenzucker gespalten wird:

$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2H^{2}O = C^{14}H^{8}O^{4} + 2C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Die gleiche Zersetzung findet auch schon in der Krappwurzel statt, wenn dieselbe längere Zeit an der Luft liegt. Künstlich wird das Alizarin erhalten durch Schmelzen von Mono- und Dibromanthrachinon, von Anthrachinon-mono- und -disulfosäure, sowie von Oxyanthrachinon mit Kalihydrat. Auch die obigen Monosubstitutionsproducte des Anthrachinons liefern bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat Alizarin, da hierbei ein Wasserstoffatom des Anthrachinons unter Entwickelung von Wasserstoff direct gegen OH ausgetauscht wird. Alizarin wird ferner gebildet beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Brenzcatechin und concentrirter Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Alizarins aus Krapp benutzt man am geeignetsten alte gemahlene Krappwurzel oder besser noch die Krappblumen (durch Maceriren von gemahlener Krappwurzel mit verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen des Rückstands mit Wasser darstellbar) oder das Garancin, ein Krapppräparat, welches die färbenden Bestandtheile der Krappwurzel in concentrirterer oder leichter ausziehbarer Gestalt enthält. Um das Garancin darzustellen, übergiesst man fein gemahlenen, mit Wasser befeuchteten Krapp mit ½ Thl. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, erhitzt das Gemisch etwa eine Stunde lang auf 100°, befreit hierauf die Masse durch Auswaschen mit Wasser von aller Säure, presst sie alsdann aus und trocknet sie. Aus den Krappblumen oder dem Garancin extrahirt man das Alizarin durch heissen Alkohol oder durch Aether, befreit die filtrirten Auszüge durch Destillation vollständig von den Lösungsmitteln, löst den Rückstand in verdünnter Kali- oder Natronlauge und scheidet das Alizarin aus letzterer Lösung, nach dem,

Filtriren, durch Salzsäure ab. Der gelbe, flockige Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen, zu trocknen und durch Sublimation zu reinigen. Zu letzterem Zweck bringt man eine geringe Menge des trockenen Alizarins in einen etwa 50 ccm fassenden Tiegel, bedeckt diesen mit einer Scheibe Filtrirpapier und dann mit dem dazu gehörigen Deckel, und erhitzt hierauf den Boden desselben auf dem Sandbad auf etwa 280° C.

Die technische Darstellung des künstlichen Alizarins geschieht in folgender Weise: Zur Ueberführung des Anthrachinons (siehe oben) in Sulfosäure erhitzt man dasselbe in einem emaillirten, gusseisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel mit der gleichen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 45 Proc. Anhydridgehalt eine Stunde lang, unter allmäliger Erhöhung der Temperatur bis auf 160° C. Hierauf wird das Reactionsproduct in kochendes Wasser eingetragen, das unveränderte Anthrachinon abfiltrirt, die Lösung mit Natronlauge neutralisirt und alsdann das sich sofort ausscheidende anthrachinonmonosulfosaure Natrium von dem in Lösung bleibenden disulfosauren Natrium durch Filtration getrennt. Nach Abscheidung des gebildeten Natriumsulfats dampft man letztere Lösung bis zur Abscheidung des darin enthaltenen disulfosauren Salzes ein.

Das anthrachinonmonosulfosaure Natrium dient zur Darstellung von reinem Alizarin — Alizarin mit Blaustich —, das disulfosaure Salz zur Gewinnung von Alizarin mit Gelbstich, einem Gemenge von Alizarin, Purpurin, Isopurpurin und Flavopurpurin. Die Umsetzung dieser Salze geschieht durch Erhitzen mit Natronhydrat. Zu diesem Zweck bringt man dieselben in dampfdicht geschlossenen, mit Rührwerk versehenen, schmiedeeisernen Cylindern mit der dreifachen Menge Aetznatron und einer zur Verflüssigung nöthigen Wassermenge, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat (um die reducirende Wirkung des frei werdenden Wasserstoffs zu beseitigen), zusammen und erhitzt zwei- bis dreimal 24 Stunden lang auf 165 bis 170° C. Aus dem anthrachinonmonosulfosauren Natrium entsteht hierbei zunächst Oxyanthrachinon, welches erst bei längerer Einwirkung von überschüssigem Natronhydrat unter Wasserstoffentwickelung in Dioxyanthrachinon, bezüglich in die Natriumverbindung desselben übergeht:

$$C^{14}H^{7}(SO^{3}Na)\{O^{2} + 2\,NaOH = C^{14}H^{7}(ONa)\{O^{2} + Na^{2}SO^{3} + H^{2}O$$
$$C^{14}H^{7}(ONa)\{O^{2} + NaOH = C^{14}H^{6}(ONa)^{2}\{O^{2} + H^{2}.$$

Zur Abscheidung des Alizarins aus dem zunächst gebildeten Alizarinnatrium bringt man die Schmelze in heisse, verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, trennt alsdann das in gelben Flocken ausgeschiedene Alizarin durch Filterpressen von der Salzlauge, wäscht es aus und bringt es als 10- bis 20 procentige Paste in den Handel.

Zur Trennung des Alizarins von beigemengtem Purpurin kocht man dasselbe mit Alaunlösung aus. Letztere löst das Purpurin, nicht dagegen das Alizarin.

Das Alizarin krystallisirt aus Alkohol oder Aether in rothgelben Nadeln, die bei 100° C. 3 Mol. Wasser verlieren und sich dabei rein roth färben. Es schmilzt bei 282° C. und sublimirt bei etwas höherer Temperatur in orangerothen Nadeln. In Wasser ist es kaum löslich, leichter löst es sich in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme. In seiner Eigenschaft als Diphenol verhält sich das Alizarin den Basen gegenüber wie eine schwache Säure. In Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniak löst es sich mit schön purpurvioletter Farbe. Calcium- und Baryumsalze verursachen in letzteren Lösungen blaue Fällungen, dasselbe geschieht durch Kalk- und Barytwasser in alkoho-

lischer Alizarinlösung. Alaun- und Zinnsalzlösung rufen in der alkalischen Lösung des Alizarins schön rothe, Eisenoxydsalze violettschwarze Fällungen hervor.

Auf der Eigenschaft des Alizarins, mit Metalloxyden unlösliche, schön gefärbte Verbindungen: Krapplacke, zu liefern, beruht die Anwendung desselben in der Färberei und Kattundruckerei. Mit Aluminium- oder Zinnsalzen gebeizte Zeuge werden daher durch Alizarinlösung tief roth, mit Eisenoxydsalzen gebeizte dagegen violettschwarz gefärbt. Um Türkischroth, welches sich von dem nur durch Aluminiumsalzbeize erzeugten sogenannten Ordinärroth durch feurigere Nüance und durch grössere Widerstandsfähigkeit unterscheidet, auf der Faser zu erzeugen, wird dieselbe zunächst mit Oelsäure oder mit ranzigem Oel oder mit Ricinusölsulfosäure (siehe S. 638) [Tournantöl], alsdann mit Gerbsäure und Aluminiumsalz gebeizt und hierauf erst das eigentliche Färben mit Alizarin vorgenommen. Durch Kochen mit Seifenlösung und Erwärmen mit Zinnsalzlösung gewinnt das Türkischroth noch an Lebhaftigkeit und Beständigkeit.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Alizarin Anthracen, bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin, welches in Eisessig gelöst ist, entsteht Nitroalizarin: $C^{14}H^5(NO^2)(OH)^2\{O^2$. Letztere Verbindung diente zeitweilig als Alizarinorange zum Färben von Seide. Durch Erhitzen mit Glycerin und concentrirter Schwefelsäure geht das Nitroalizarin in Alizarinblau: $C^{17}H^9NO^4$, über, welches aus Benzol in metallglänzenden, violetten Nadeln krystallisirt. Im Handel kommt es meist in Verbindung mit $NaHSO^3$ vor.

2. Chinizarin: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$, entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Hydrochinon und concentrirter Schwefelsäure. Es bildet gelbrothe, nur theilweise unzersetzt sublimirbare, bei 195° C. schmelzende Nadeln, welche in ihrem Verhalten dem Alizarin sehr ähnlich sind.

3. Purpuroxanthin: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$ (Xanthopurpurin), bildet sich neben Alizarin bei der Spaltung der Krappglycoside, sowie durch Reduction von Purpurin mittelst Zinnchlorür oder Jodwasserstoff. Künstlich wird Purpuroxanthin erhalten beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Resorcin und Schwefelsäure. Gelbrothe, bei 263° C. schmelzende Nadeln, die sich in Barytwasser mit gelber, in Aetzalkalien mit rother Farbe lösen. Das in der Krappwurzel, besonders in der ostindischen (von *Rubia munjista*), sowie in *Rubia sikkimensis* und *R. cordifolia* vorkommende Munjistin (s. dort) ist als Purpuroxanthincarbonsäure: $C^{14}H^5(OH)^2\begin{cases}O^2\\CO.OH\end{cases}$, aufzufassen.

4. Hystazarin: $C^{14}H^6(OH)^2O^2$, entsteht neben Alizarin beim Erhitzen von Brenzcatechin, Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Feine, gelbe Nadeln, die bei 260° C. noch nicht schmelzen. Von Aetzalkalilösung wird das Hystazarin mit blauer Farbe gelöst.

5. Chrysazin: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$, wird aus seiner Nitroverbindung, dem Tetranitrochrysazin oder der Chrysamminsäure: $C^{14}H^2(NO^2)^4(OH)^2\{O^2$, dargestellt, indem man dieselbe durch Reduction zunächst in das in indigblauen Nadeln krystallisirende Hydrochrysammid: $C^{14}H^2(NH^2)^4(OH)^2\{O^2$, überführt und letzteres dann durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol in Chrysazin verwandelt. Das Chrysazin entsteht ferner beim Schmelzen von γ-Anthrachinondisulfosäure mit Kalihydrat. Es krystallisirt in braunrothen, bei 191 bis 192° C. schmelzenden Nadeln.

Die Chrysamminsäure: $C^{14}H^2(NO^2)^4(OH)^2\{O^2$, entsteht bei 20- bis 24stündigem Erwärmen von 1 Thl. Aloë mit 4 Thln. Salpetersäure von 1,36 specif. Gewicht (neben Aloëtinsäure: $C^{14}H^4(NO^2)^4\{O^2$, und Pikrinsäure). Zu ihrer Abscheidung neutralisirt man die eingeengte Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat und zerlegt das sich ausscheidende Kaliumsalz, nach dem Auswaschen, durch Salpetersäure. Sie krystallisirt in goldgelben, in Wasser sehr wenig löslichen Blättchen. In Alkohol und in Aether ist die Chrysamminsäure leichter löslich. Sie verhält sich wie eine starke, zweibasische Säure. Ihre Salze sind grün oder carminroth gefärbt und zeigen metallischen Reflex. Dieselben verpuffen, ebenso wie die Säure selbst, beim Erhitzen.

Als weitere Isomere des Alizarins sind zu betrachten die Anthraflavinsäure und die Isoanthraflavinsäure, welche sich in kleiner Menge im künstlichen Rohalizarin finden, sowie das Anthrarufin und das Metabenzbioxyanthrachinon, die beim Erhitzen von Metaoxybenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 160 bis 200° gebildet werden.

Trioxyanthrachinone: $C^{14}H^5(OH)^3\{O^2$, werden aus den Dioxyanthrachinonen durch Oxydation, sowie durch längeres Schmelzen mit Kalihydrat gebildet. Sie entstehen ferner bei längerem Schmelzen der Anthrachinondisulfosäuren mit Kalihydrat.

Purpurin: $C^{14}H^5(OH)^3\{O^2 + H^2O$, findet sich neben Alizarin in alter Krappwurzel. Es bildet sich als Nebenproduct bei der künstlichen Darstellung von Alizarin (s. oben), sowie bei der Oxydation von Alizarin mittelst Braunstein und Schwefelsäure. Das Purpurin krystallisirt in rothgelben, sublimirbaren Nadeln, die sich in heissem Wasser, Alaunlösung (Unterschied von Alizarin), Alkohol, Aether und Aetzalkalien mit rother Farbe lösen. Kalk- und Barytwasser geben in diesen Lösungen purpurrothe Niederschläge. Wird die Lösung des Purpurins in Kalilauge längere Zeit dem Licht ausgesetzt, so tritt unter Bildung von Orthophtalsäure Entfärbung ein. Es schmilzt bei 253° C. Gebeizte Zeuge werden durch Purpurin ähnlich gefärbt wie durch Alizarin. Eine Purpurincarbonsäure: $C^{14}H^4(OH)^3\{O^2.CO.OH$, Pseudopurpurin, findet sich im Krapp und in der Wurzel von *Rubia sikkimensis* und *R. cordifolia*. Leicht zersetzbar in CO^2 und Purpurin.

Mit dem Purpurin isomer sind das Flavopurpurin und das Isopurpurin (Anthrapurpurin), welche in dem Alizarin mit Gelbstich (s. S. 1054) enthalten sind, sowie das Oxychrysazin oder Oxyanthrarufin, welches beim längeren Schmelzen von Chrysazin oder Anthrarufin mit Kalihydrat entsteht; röthliche, sublimirbare Nadeln, die in Aetzalkalien mit blauvioletter Farbe löslich sind. Ein weiteres Trioxyanthrachinon ist das Anthragallol, welches durch Erwärmen von 1 Thl. Gallussäure und 2 Thln. Benzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure gebildet wird. Orangerothe, bei 290° sublimirende Nadeln.

Tetraoxyanthrachinone: $C^{14}H^4(OH)^4\{O^2$. a) Anthrachryson entsteht durch trockene Destillation von Dioxybenzoësäure oder durch Erhitzen derselben mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° C. Rothgelbe, bei 320° C. schmelzende Nadeln. b) Rufiopin wird durch Erhitzen von Opiansäure oder Hemipinsäure mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 180° C. gebildet. Gelbrothe, in Alkalien mit violetter Farbe lösliche Nadeln.

Als **Hexaoxyanthrachinon**: $C^{14}H^2(OH)^6\{O^2 + 2H^2O$, ist die Rufigallussäure (s. S. 1012) aufzufassen. Sie bildet braunrothe, sublimirbare Krystalle, die sich beim Uebergiessen mit Barytwasser indigblau färben.

Methylanthracen: $C^{14}H^9.CH^3$, findet sich neben Dimethylanthracen: $C^{10}H^8(CH^3)^2$, Schmelzp. 225° C., im Rohanthracen. Es wird gebildet beim Erhitzen von Aloïn, Emodin und Chrysophansäure mit Zinkstaub, sowie bei der Zersetzung des Terpentinöls durch starke Hitze. Es krystallisirt in farblosen, blau fluorescirenden, bei 204° C. schmelzenden Blättchen. Mit Chromsäure oxydirt, liefert es Anthracencarbonsäure: $C^{14}H^9.CO.OH$, die in gelblichen, bei 206° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Chrysophansäure: $C^{14}H^5(CH^3)(OH)^2\{O^2$.

Syn.: *Acidum chrysophanicum*, Rheïn, Rhabarbergelb, Rheïnsäure, Parietinsäure, Rumicin, Dioxymethylanthrachinon.

Die Chrysophansäure findet sich nicht in der gelben Wandflechte (*Parmelia parietina)*, wohl aber im ächten Rhabarber, im *Rumex obtusifolius* und in anderen Rheum- und Rumexarten, sowie auch in den Sennesblättern.

Zur Darstellung der Chrysophansäure extrahirt man zerkleinerte, durch Ausziehen mit Wasser von Extractivstoffen möglichst befreite Rhabarberwurzel (Rückstände von *Extract. Rhei*) mit verdünnter Kalilauge, säuert die klare alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure an, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und krystallisirt ihn nach dem Trocknen aus heissem Ligroin oder Benzol um.

In reichlicherer Menge als aus Rhabarber wird die Chrysophansäure aus Chrysarobin, dem wirksamen Bestandtheil des Goapulvers (s. unten), erhalten. Zu diesem Zweck übergiesst man das Chrysarobin in einem weiten Kolben mit ziemlich viel verdünnter Kalilauge und schüttelt unter Einleiten eines Luftstroms die Flüssigkeit so lange, bis alles Chrysarobin gelöst ist und die Lösung einen gleichmässigen rothen Farbenton angenommen hat. Hierauf wird die alkalische Lösung durch eine Säure gefällt und der Niederschlag, wie oben erörtert, gereinigt:

$$\underset{\text{Chrysarobin}}{C^{30}H^{26}O^7} + 4O = \underset{\text{Chrysophansäure}}{2C^{15}H^{10}O^4} + 3H^2O.$$

Die Chrysophansäure bildet goldgelbe, nadelförmige, bei 162° C.*) schmelzende Krystalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (224 Thle. siedender Alkohol von 86 Proc. lösen 1 Thl.), leichter löslich in Chloroform (1:31) und Benzol (1:71) sind. In ätzenden Alkalien, sowie in concentrirter Schwefelsäure, löst sie sich mit tiefrother Farbe auf. Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften und löst sich daher in der Kälte nicht, wenig beim Kochen in den Lösungen der kohlensauren Alkalien. Durch Reduction mit Eisessig und Zinn geht die Chrysophansäure in Chrysophanhydranthon: $C^{15}H^{12}O^3$, über. Hellgelbe, bei 200 bis 206° C. schmelzende, dem Chrysarobin sehr ähnliche Blättchen.

Die Chrysophansäure findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Ueber das früher mit der Chrysophansäure identificirte, in *Parmelia parietina* vorkommende Chrysophyscin oder Physcion siehe dort.

Chrysarobin: $C^{30}H^{26}O^7$, ist der wirksame Bestandtheil einer unter dem Namen Goa- oder Ararobapulver, auch *Poh di Bahia*, aus Indien und Brasilien in den Handel kommenden, pulverförmigen Drogue. Dieselbe sammelt sich in den grossen Canälen des Stammes von *Andira Araroba*, einer Leguminose,

*) Nach Lielienthal bei 153° C., nach Hesse bei 178° C.

an. Zur Gewinnung des Chrysarobins kocht man das Goapulver mit Benzol aus und lässt die heiss filtrirte Lösung erkalten, wobei der grösste Theil der Verbindung sich als ein gelbes, krystallinisches, bei 170 bis 178° C. schmelzendes Pulver abscheidet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet das Chrysarobin kleine, gelbe Blättchen, die sich nicht in Wasser und in Ammoniak, schwer in siedendem Alkohol (1 : 150) lösen. Concentrirte Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure lösen dasselbe mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. In verdünnter Kalilauge ist es unlöslich: Unterschied von Chrysophansäure. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Luft, so wird sie roth und enthält alsdann Chrysophansäure (s. oben).

Ammoniak, welches mit Chrysarobin geschüttelt wird, nimmt nach 24 Stunden carminrothe Färbung an. Streut man eine sehr geringe Menge Chrysarobin auf einen Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rothe Lösung in dünner Schicht auf einer Porcellanschale aus, so wird diese beim Betupfen mit Ammoniak violett gefärbt. Auf concentrirte Schwefelsäure gestreut, löst es sich mit gelber Farbe.

Die Reinheit des Chrysarobins ergiebt sich durch obige Merkmale und durch die vollständige Flüchtigkeit.

Das Goapulver und das Chrysarobin finden gegen Hautkrankheiten arzneiliche Anwendung.

Als **Anthrarobin** wurde das Reductionsproduct des käuflichen Alizarins (mit Blaustich) als Ersatz des Chrysarobins arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben wird käufliches Alizarin $^1/_4$ Stunde lang mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak gekocht, das Reductionsproduct in Salzsäure hineinfiltrirt, der entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Gelblichweisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich leicht in Aetzalkalien und in Ammoniak mit braungelber, allmälig in Grün und Blau übergehender Farbe löst. In Alkohol löst es sich etwa im Verhältniss von 1 : 5.

Die jetzigen Handelspräparate sind dem ursprünglich mit dem Namen „Anthrarobin“ bezeichneten Körper sehr unähnlich, da sie nur chokoladenbraune, nicht einheitliche Pulver darstellen.

Das **Emodin**: $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$, **Frangulinsäure**, welches sich neben Chrysophansäure in dem Rhabarber und in der Faulbaumrinde findet, und als Spaltungsproduct des in letzterer Rinde enthaltenen **Frangulins** (s. dort) auftritt, ist als ein Trioxychinon des Methylanthracens: $C^{14}H^4(CH^3)(OH)^3\{O^2$, **Trioxymethylanthrachinon**, aufzufassen. Es bildet rothgelbe, bei 250° C. schmelzende Krystalle, welche sich sehr ähnlich wie die Chrysophansäure verhalten, jedoch leicht in Sodalösung löslich sind. **Emodinmethyläther**: $C^{15}H^9O^4.O.CH^3$, scheint in der Wurzelrinde von *Ventilago Madraspatana* vorzukommen.

Phenanthren: $C^{14}H^{10}$, findet sich in den bei 310 bis 350° C. übergehenden Antheilen des Steinkohlentheers. Die hieraus abgeschiedenen krystallinischen Massen werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Phenanthren entsteht bei der trockenen Destillation von Morphin mit Zinkstaub.

Das Phenanthren bildet farblose, glänzende, blau fluorescirende, bei 100° C. schmelzende Blättchen, welche leicht löslich sind in heissem Alkohol (1 : 10), Aether und Benzol. Es siedet bei 340° C. Bei der Oxydation liefert es zunächst **Phenanthrenchinon**: $C^{14}H^8\{O^2$ (orangegelbe, bei 198° C. schmelzende Nadeln), und bei weiterer Oxydation **Diphensäure**: $\begin{matrix} C^6H^4-CO.OH \\ | \\ C^6H^4-CO.OH \end{matrix}$

(glänzende, bei 226° C. schmelzende Nadeln). Das Phenanthrenchinon löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. Schweflige Säure reducirt es zu einem farblosen Hydrochinon.

d) Fluoranthen, Pyren, Chrysen etc.

Im Anschluss an das Anthracen und Phenanthren sollen im Nachstehenden noch einige Kohlenwasserstoffe Erwähnung finden, welche meist in den höchstsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers enthalten sind.

Fluoranthen: $C^{15}H^{10}$ (Idryl), findet sich in den hochsiedenden Antheilen des Steinkohlentheers, sowie in den als Stupp bezeichneten, bei der Destillation von Quecksilbererzen entstehenden weichen, schwarzen Massen. Es bildet farblose, glänzende, bei 109° C. schmelzende Blätter, die sich leicht in siedendem Alkohol lösen.

Pyren: $C^{16}H^{10}$, ist im Steinkohlentheer und im Stupp von Idria enthalten. Es wird aus den über 360° C. siedenden Antheilen des Steinkohlentheers durch Schwefelkohlenstoff extrahirt; Pyren und Fluoranthen gehen hierbei in Lösung, während Chrysen ungelöst bleibt. Es krystallisirt aus Alkohol, worin es schwerer löslich ist als Fluoranthen, in farblosen, bei 149° C. schmelzenden Tafeln, welche in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind.

Chrysen: $C^{18}H^{12}$, kommt in den höchstsiedenden Producten der trockenen Destillation zahlreicher organischer Körper vor. Vom Pyren kann es leicht in Folge seiner Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff getrennt werden. Es krystallisirt in farblosen (im nicht ganz reinen Zustand gelb gefärbten), glänzenden blau fluorescirenden, bei 245° C. schmelzenden Blättchen. In Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es sehr schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht es in Chrysochinon: $C^{18}H^{10}O^2$, über: rothe, bei 235° C. schmelzende Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen. Durch Destillation mit Natronkalk geht es in β-Phenylnaphtalin: $C^{10}H^7.C^6H^5$, über: farblose, bei 102,5° schmelzende Blättchen.

Reten: $C^{18}H^{18}$, Methyl-, Isopropyl-Phenanthren, ist im Theer harzreicher Nadelhölzer, sowie in dem Erdharz einiger auf Torfmooren wachsender Nadelhölzer enthalten. Es bildet glänzende, bei 98 bis 99° C. schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Blättchen, welche schwer in Alkohol, leicht in Aether und Benzol löslich sind.

Picen: $C^{22}H^{14}$, findet sich in den hochsiedenden Antheilen des Braunkohlentheers und des californischen Petroleums. Es krystallisirt aus siedendem Mesitylen in farblosen, blau fluorescirenden, bei 337 bis 339° C. schmelzenden Blättern, die in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Das durch Oxydation mit Chromsäure darstellbare Picenchinon: $C^{22}H^{12}O^2$, liefert bei der Destillation mit Natronkalk Dinaphtyl: $C^{10}H^7—C^{10}H^7$.

In naher Beziehung zu den vorstehenden Kohlenwasserstoffen stehen vielleicht das Idrialin: $C^{40}H^{28}O$, welches in dem Idrialit, einem in Idria vorkommenden, der Steinkohle ähnlichen Minerale enthalten ist; ferner der in Braunkohlenlagern aufgefundene Scheererit und Hartit, sowie der im fossilen Fichtenharz im Fichtelgebirge vorkommende Fichtelit: $C^{18}H^{32}$, Retenperhydrür, aus siedendem Ligroin in glasglänzenden, bei 46° C. schmelzenden Prismen krystallisirend.

Ueber Carotin: $C^{26}H^{16}$ oder $C^2(C^6H^4—C^6H^4)^2$, siehe dort.

C. Theerfarbstoffe.

Als Theerfarbstoffe bezeichnet man eine Reihe von prächtigen Farbstoffen, zu deren Darstellung der Steinkohlentheer, bezüglich die in demselben enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe und Phenole als Ausgangsmaterial dienen. Die Theerfarbstoffe sind somit nicht in dem Steinkohlentheer präformirt enthalten, sondern werden erst durch künstliche Umwandlung einzelner Theerbestandtheile erzeugt. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Theerfarbstoffe sämmtlich zur Gruppe der aromatischen Verbindungen. Nach der Natur des zur Darstellung verwendeten Materials, bezüglich nach der Constitution der Farbstoffe selbst, lassen sich dieselben in folgende Hauptgruppen eintheilen: Rosanilinfarbstoffe (Anilinfarben), Azofarbstoffe, Phenolfarbstoffe, Phtaleïne, Naphtalinfarbstoffe und Anthracenfarbstoffe. Im Nachstehenden mögen nur die wichtigsten dieser zahllosen Theerfarbstoffe eine kurze Erörterung finden.

I. Rosanilinfarbstoffe.
(Anilinfarben.)

Als Rosanilinfarbstoffe bezeichnet man die aus dem Anilinöl, einem Gemisch aus Anilin und Toluidin, durch Einwirkung verschiedener, namentlich oxydirender Agentien entstehenden färbenden Substanzen. Ihrer chemischen Natur nach sind dieselben aufzufassen als die Salze oder Alkylsubstitutionsproducte oder sonstigen directen Abkömmlinge des Rosanilins: $C^{20}H^{19}N^3$, und des Pararosanilins: $C^{19}H^{17}N^3$.

Geschichtliches. Obschon die Bildung von Farbstoffen aus dem Anilin und verwandten Basen bereits 1834 von Runge (s. S. 891) beobachtet wurde, so gelangte doch der erste derartige Farbstoff, das Mauveïn, erst im Jahre 1856 zur technischen Verwendung. Das Rosanilin selbst stellte erst A. W. Hofmann (1858) durch Erhitzen von Anilin mit CCl^4 dar. Fast gleichzeitig mit der Hofmann'schen Entdeckung lehrte Verguin die Darstellung und technische Verwerthung dieser Verbindung, indem er Anilinroth durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilinöl bereitete. Mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Rosaniline beschäftigten sich besonders A. W. Hofmann, Caro und Graebe, sowie E. und O. Fischer.

Wie bereits erwähnt, sind das Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, und sein Homologes, das Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, als die Grundsubstanzen der gewöhnlich schlechtweg als Anilinfarbstoffe bezeichneten färbenden Verbindungen zu betrachten. Man gewinnt diese beiden Rosaniline durch Einwirkung oxydirender Agentien auf Anilinöl, ein Gemisch von Anilin: $C^6H^5.NH^2$, und von Ortho- und Paratoluidin: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH^2\end{cases}$ *). Wendet man hierbei Anilin und reines

*) Aus reinem Anilin und aus reinem Toluidin entstehen keine derartigen Farbstoffe.

Paratoluidin an, so resultirt als Oxydationsproduct Pararosanilin, wogegen unter den gleichen Bedingungen aus Anilin und reinem Orthotoluidin das homologe Rosanilin gebildet wird:

$$\underset{\text{Anilin}}{2C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Paratoluidin}}{C^6H^4(CH^3).NH^2} + 3O = 3H^2O + \underset{\text{Pararosanilin}}{C^{19}H^{17}N^3}$$

$$\underset{\text{Anilin}}{C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Orthotoluidin}}{2C^6H^4(CH^3).NH^2} + 3O = 3H^2O + \underset{\text{Rosanilin.}}{C^{20}H^{19}N^3}$$

Da, wie schon erwähnt, bei der fabrikmässigen Darstellung des Rosanilins ein Toluidin verwendet wird, welches aus Ortho- und Paratoluidin besteht, so ist es natürlich, dass das hierbei resultirende technische Rosanilin aus einem Gemisch von Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, und von eigentlichem Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, bestehen muss. Die aus diesem technischen Rosanilin dargestellten Farbstoffe sind somit als Gemenge von Pararosanilin- und Rosanilinabkömmlingen zu betrachten, in denen jedoch letztere überwiegen, da das gewöhnliche Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, den Hauptbestandtheil des technischen Rosanilins bildet.

Von den Oxydationsmitteln, welche im Stande sind, das Anilinöl in technisches Rosanilin zu verwandeln, dem Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydnitrat, der Antimonsäure und Arsensäure, hat nur das letztere eine ausgedehnte technische Verwendung gefunden. Nach dem sogenannten Arsensäureverfahren (Verfahren von Medlock, Girard und de Laire) erhitzt man 100 Thle. Anilinöl (gewöhnlich aus 1 Thl. Anilin und 2 Thln. Toluidin bestehend) mit circa 150 Thln. syrupförmiger Arsensäurelösung von 75 Proc. in einem gusseisernen Kessel unter stetem Umrühren 8 bis 10 Stunden lang auf etwa 190°C. Man unterbricht die Operation, sobald eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten eine glasige, grün glänzende Beschaffenheit angenommen hat. Die erkaltete und zerkleinerte Masse, die Fuchsinschmelze, wird alsdann unter Druck mit Wasser ausgekocht, das in Lösung gegangene arsenigsaure und arsensaure Rosanilin von dem Ungelöstgebliebenen, dem Fuchsinrückstand, getrennt und die geklärte Lösung hierauf mit Kochsalz versetzt. Durch letzteren Zusatz werden die arsenigsauren und arsensauren Salze des Rosanilins in salzsaures Rosanilin umgesetzt, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit ziemlich vollständig abscheidet, während arsenigsaures und arsensaures Natrium in Lösung bleiben. Die ausgeschiedenen Krystalle von salzsaurem Rosanilin werden mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser gereinigt. Ueber die Gewinnung der freien Base siehe unten.

An Stelle des Arsensäureverfahrens zur Darstellung von Rosanilinen findet gegenwärtig, zur Vermeidung der giftigen Arsenlaugen, das Verfahren von Coupier, bei welchem Nitrobenzol als Oxydationsmittel dient, ausgedehnte Anwendung. Zu diesem Zweck werden 100 Thle. Anilinöl (s. oben), welche zu $^2/_3$ mit Salzsäure gesättigt sind, mit circa 50 Thln. Nitrobenzol und 2 bis 3 Thln. Eisenpulver unter den gleichen Bedingungen wie beim Arsensäureverfahren erhitzt. Die hierbei gebildeten salzsauren Rosaniline:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C^6H^5.NO^2} + \underset{\text{Anilin}}{C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Toluidin}}{C^6H^4(CH^3).NH^2} = \underset{\text{Pararosanilin}}{C^{19}H^{17}N^3} + 2H^2O$$

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C^6H^5.NO^2} + \underset{\text{Toluidin}}{2C^6H^4(CH^3).NH^2} = \underset{\text{Rosanilin}}{C^{20}H^{19}N^3} + 2H^2O$$

werden der Masse durch Auskochen mit Wasser, unter Anwendung von Druck, entzogen.

Die Ausbeute an salzsauren Rosanilinen beträgt nach beiden Verfahren etwa 30 Proc. von der theoretischen. Aus den unlöslichen, beim Auskochen der Fuchsinschmelzen zurückbleibenden harzigen Massen wird durch trockene Destillation, Anilin, Toluidin und Diphenylamin wiedergewonnen.

Zur Abscheidung der freien Rosaniline versetzt man die heisse, wässerige Lösung ihrer salzsauren Salze bei Luftabschluss mit Ammoniak im Ueberschuss. Beim Erkalten scheiden sich alsdann die Rosaniline als Hydrate, und zwar in Form von farblosen Nadeln oder Blättchen, verbunden mit je einem Molecül Wasser, ab: Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3 + H^2O$, Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3 + H^2O$.

Formaldehydprocess. Zur Darstellung von Pararosanilin und Rosanilin mit Hülfe von Formaldehyd, bringt man zunächst 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Anilin und etwas Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und condensirt alsdann das hierbei gebildete Diamido-Diphenylenmethan mit noch 1 Mol. Anilin oder 1 Mol. eines seiner Homologen, unter Zusatz eines Oxydationsmittels:

$$CH^2O + 2C^6H^5.NH^2 = H^2O + CH^2(C^6H^4.NH^2)^2.$$

Formaldehyd — Anilin — Diamido-Diphenylenmethan

$$CH^2(C^6H^4.NH^2)^2 + C^6H^5.NH^2 = HO.C(C^6H^4.NH^2)^3$$

Pararosanilinhydrat.

Das salzsaure Salz dieses Pararosanilins: $C^{19}H^{17}N^3, HCl$, kommt als Neufuchsin in den Handel. Dasselbe ist etwas leichter löslich, als das gewöhnliche Fuchsin.

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Pararosanilins und des Rosanilins fallen, abgesehen von geringen Unterschieden in der Löslichkeit ihrer Salze, im Wesentlichen zusammen. In Wasser sind dieselben schwer löslich, leichter lösen sie sich in Alkohol, fast gar nicht in Aether. An der Luft nehmen sie rasch eine rothe Färbung an. Die Rosaniline sind starke Basen, die im Stande sind, aus Ammoniaksalzen das Ammoniak frei zu machen. Sie vereinigen sich mit 1 Mol. und mit 3 Mol. einbasischer Säuren zu Salzen. Letztere, die Triacide, sind gelbbraun gefärbt, jedoch nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses beständig, anderenfalls zerfallen sie leicht in freie Säure und die intensiv gefärbten, sehr beständigen, einsäurigen Salze, die Monacide. Diese Monacide der Rosaniline bilden die als Anilinroth, Fuchsin etc. bekannten rothen Farbstoffe. Im trockenen Zustand zeigen diese Monacide fast alle einen stark cantharidengrünen Glanz, während ihre Lösungen tief roth gefärbt sind. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Salzsäure, werden die Rosaniline, unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff, in farblose Leukoverbindungen, Paraleukanilin: $C^{19}H^{19}N^3$, und Leukanilin: $C^{20}H^{21}N^3$, verwandelt. Das Paraleukanilin entsteht auch beim Erhitzen von Paraamidobenzaldehyd, Anilin und Chlorzink. Diese Leukoverbindungen vereinigen sich stets mit 3 Mol. einer einbasischen Säure zu Salzen, welche ungefärbt sind. Aus der Lösung derselben werden die freien Leukoverbindungen durch ätzende Alkalien als weisse, schwer lösliche Pulver gefällt, die sich an der Luft bald röthlich färben. Durch Oxydation mittelst Arsensäure gehen die Leukoverbindungen wieder in Rosaniline über. Salpetrige Säure führt das Paraleukanilin in eine Diazoverbindung über, welche beim Kochen mit Alkohol sich in Triphenylmethan: $CH(C^6H^5)^3$ (s. S. 1041), verwandelt. Leukanilin liefert unter diesen Bedingungen Diphenyltolylmethan: $CH\begin{cases}(C^6H^5)^2\\ C^6H^4.CH^3\end{cases}$, welches farblose, bei 59° C. schmelzende Krystalle bildet.

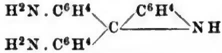
Werden diese, die Grundsubstanzen der Rosaniline bildenden Kohlenwasserstoffe mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entstehen Trinitroverbindungen, welche bei der Reduction Triamidoverbindungen, d. h. Paraleukanilin, bezüglich Leukanilin liefern. Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen jenen Kohlenwasserstoffen, den Rosanilinen und deren Leukoverbindungen erläutern:



Triphenyl-
methan



Paraleukanilin



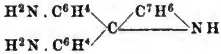
Pararosanilin



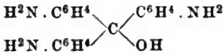
Diphenyltolyl-
methan



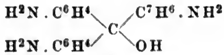
Leukanilin



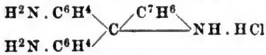
Rosanilin



Pararosanilinhydrat
$C^{19}H^{17}N^3 + H^2O$



Rosanilinhydrat
$C^{20}H^{19}N^3 + H^2O$



Salzsaures Rosanilin
$C^{20}H^{19}N^3$, HCl.

α) Rothe Farbstoffe. Das Anilinroth oder Fuchsin des Handels, auch Magenta-, Solferino-, Cerise-, Rubinroth genannt, besteht im Wesentlichen aus salzsaurem Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, HCl, dem wechselnde Mengen von salzsaurem Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, HCl, beigemengt sind. Es krystallisirt in cantharidengrünen, rhombischen Tafeln, die wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Unter dem Namen Roseïn finden die entsprechenden essigsauren Salze, welche leichter in Wasser löslich sind als die salzsauren, Verwendung. Die salpetersauren Salze der Rosaniline führen den Namen Azaleïn. Arsenfreies Fuchsin wird auch als Brillantfuchsin oder Rubin, arsenhaltiges, von gringerer Qualität, als Nebenproduct gewonnen, auch als Cerise, Grenade, Grenadin bezeichnet.

Ueber die Prüfung des Anilinroths, sowie der Anilinfarbstoffe überhaupt, auf Arsen siehe I. anorgan. Theil, S. 372.

Nachweis des Fuchsins in Fruchtsäften, im Wein etc. Um in Fruchtsäften, Wein etc. den Nachweis von Fuchsin zu führen, schüttele man eine Probe davon (10 bis 50 ccm) mit einigen Cubikcentimetern Essigäther oder Amylalkohol einige Zeit tüchtig durch und überlasse alsdann das Gemisch der Ruhe. Bei Abwesenheit von Fuchsin erscheint der wieder abgeschiedene Essigäther oder Amylalkohol farblos oder doch nur sehr blass rosa gefärbt, wogegen anderenfalls diese Flüssigkeiten eine mehr oder minder intensiv fuchsinrothe Färbung annehmen. Zur weiteren Charakterisirung des von jenen Lösungsmitteln aufgenommenen Fuchsins versetze man einen Theil der abgeschiedenen, roth gefärbten Flüssigkeiten mit Salzsäure, einen anderen Theil mit Ammoniakflüssigkeit. In beiden Fällen wird Entfärbung eintreten, wenn die Rothfärbung durch Fuchsin bedingt war. Giesst man alsdann beide

Mischungen zusammen und fügt noch so viel Salzsäure, bezüglich Ammoniak zu, dass das Gemisch nur noch sehr schwach saure Reaction zeigt, so wird die Fuchsinfärbung von Neuem zum Vorschein kommen. Verdunstet man ferner den durch Fuchsin gefärbten Essigäther oder Amylalkohol in einem Schälchen nach Zufügung eines Fadens Wolle oder Seide, so werden letztere, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, mehr oder minder echt roth gefärbt erscheinen.

Versetzt man weiter den mit Wasser verdünnten Fruchtsyrup oder den zu prüfenden Wein so lange mit Bleiessig, als dadurch noch eine Fällung entsteht und überlässt alsdann das Gemisch der Ruhe, so erscheint bei Abwesenheit von Fuchsin die über dem entstandenen Niederschlag befindliche Flüssigkeit ungefärbt, wogegen anderenfalls sie eine mehr oder minder starke, fuchsinrothe Färbung zeigt.

Die italienischen, besonders farbstoffreichen Weine zeigen bei der Behandlung mit Essigäther, Amylalkohol und Bleiessig ein von den gewöhnlichen Rothweinen abweichendes Verhalten, indem ihnen einestheils durch Essigäther und Amylalkohol reichliche Mengen eines rothvioletten Farbstoffs entzogen werden, anderentheils durch Bleiessig nur ein Theil des darin vorhandenen Farbstoffs gefällt wird, und in Folge dessen die über dem entstehenden Niederschlag sich ablagernde Flüssigkeit noch intensiv roth gefärbt erscheint. Der von dem Essigäther oder von dem Amylalkohol aufgenommene Farbstoff wird jedoch durch Salzsäure und durch Ammoniak nicht gefärbt und ist ferner nicht im Stande, Wolle echt roth zu färben (siehe auch Weinfarbstoffe).

In zweifelhaften Fällen ist es zu empfehlen, zum Vergleich die betreffenden Reactionen mit einem notorisch ächten, fuchsinfreien Fruchtsaft oder Wein gleicher Qualität auszuführen.

Liqueure oder andere Spirituosen sind vor der Prüfung auf Fuchsin zunächst durch Eindampfen von Alkohol zu befreien.

Aus Backwerk, Fleisch, Wurst etc. kann das Fuchsin leicht durch Auskochen mit Alkohol extrahirt und alsdann, wie oben erörtert, weiter charakterisirt werden.

Fuchsinschweflige Säure, ein farbloses Additionsproduct von Fuchsin und schwefliger Säure, s. S. 284.

Rosanilinsulfosäure, Säurefuchsin, Fuchsin S., wird gebildet durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Rosanilin bei 120° C. Die hierdurch gebildete Sulfosäure ist intensiv roth gefärbt, und wird ihre Lösung durch Säureüberschuss nicht entfärbt. Die neutralen Salze sind farblos, die sauren Salze sind intensiv roth gefärbt. Beide sind in Wasser leicht löslich.

β) Violette Farbstoffe. Die violetten Anilinfarbstoffe werden erzeugt durch Alkylirung oder Phenylirung der Rosaniline, durch Oxydation des Anilinöls oder durch Oxydation des Methylanilins.

Alkylsubstituirte Rosaniline werden gebildet beim Erhitzen der Rosanilinsalze mit den Chlor- und Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale (Alkyle), bei Gegenwart von Aetzkali und den betreffenden Alkoholen. Es werden hierbei 3 Atome Wasserstoff in den Rosanilinen durch Alkyle ersetzt und auf diese Weise Trialkylrosaniline gebildet.

Das Triäthylrosanilin: $C^{20}H^{16}(C^2H^5)^3N^3$, löst sich mit rothvioletter, das Trimethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3$, mit blauvioletter Farbe. Beide Farbstoffe kamen, besonders früher, in Gestalt ihrer salzsauren Salze als Hof-

mann's Violett, Neu-Violett, Jod-Violett, Dahlia, Primula, Alexandria in den Handel.

Phenylirte Rosaniline entstehen beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Anilin, z. B.:

$$C^{20}H^{19}N^3, HCl + C^6H^5.NH^2 = NH^3 + C^{20}H^{18}(C^6H^5)N^3, HCl.$$

Das Monophenyl-Rosanilin: $C^{20}H^{18}(C^6H^5)N^3$, *Violet impérial*, *Violet rouge*, *Violin*, *Indisin*, Alt-Violett, ist von rothvioletter, das Diphenyl-Rosanilin: $C^{20}H^{17}(C^6H^5)^2N^3$, *Violet impériale*, *Violet bleu*, *Parme*, *Regina-Purple*, von blauvioletter Lösungsfarbe. Diese violetten Farbstoffe sind jetzt fast vollständig durch das Methylanilinviolett verdrängt.

Methylanilinviolett: $C^{24}H^{27}N^3, HCl$ oder $C^{19}H^{12}(CH^3)^5N^3, HCl$, *Violet de Paris*, Methylviolett, Pariser Violett, wird dargestellt durch Oxydation von Dimethylanilin mit Kupfernitrat und Chlornatrium, oder mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat:

$$3C^6H^5.N(CH^3)^2 + 3O = 3H^2O + C^{24}H^{27}N^3.$$

Ausser dem salzsauren Pentamethyl-Pararosanilin enthält das käufliche Methylviolett auch salzsaures Hexamethyl-Pararosanilin: $C^{19}H^{11}(CH^3)^6N^3, HCl$. Das Methylanilinviolett bildet grün glänzende, amorphe Massen, seltener ausgebildete Krystalle. Es löst sich leicht mit schön violetter Farbe in Wasser und in Alkohol. Mineralsäuren führen die Färbung in Blau, Grün und schliesslich in Gelbbraun über (vergl. S. 341). Das käufliche Methylviolett ist unter der Bezeichnung *Pyoktaninum coeruleum* als Antisepticum empfohlen.

Um dem Methylanilinviolett eine mehr veilchenblaue Nüance zu geben, behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$. Es findet hierdurch ein Ersatz von Wasserstoff oder von Methyl durch Benzyl: $C^6H^5.CH^2$, und Bildung von Benzylmethylanilinviolett statt.

Als Krystallviolett kommt ein besonders reines, salzsaures Hexamethyl-Rosanilin in den Handel, welches durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Dimethylanilin dargestellt wird. Als Säureviolett werden Sulfosäuren benzylirter Methylviolette bezeichnet.

Mauveïn: $C^{27}H^{24}N^4, HCl$, Perkin's Violett, *Mauve*, *Purple*, *Anilin-purple*, Phenylsafranin, der älteste der Anilinfarbstoffe, wird gegenwärtig nur noch wenig fabricirt. Es entsteht durch Oxydation von Anilinöl mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure:

$$C^6H^5.NH^2 + 3C^6H^4(CH^3).NH^2 + 5O = 5H^2O + C^{27}H^{24}N^4.$$

Pseudomauveïn und Rosolan sind Farbstoffe, die dem Mauveïn nahe stehen.

γ) Blaue Farbstoffe sind besonders als Anilinblau, Diphenylaminblau, Victoriablau und Methylenblau im Handel.

Anilinblau: $C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3$, Triphenylrosanilin, *Bleu de Lion*, *Bleu de Paris*, Azulin, Gentianablau, wird dargestellt durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart einer kleinen Menge Benzoësäure oder Essigsäure:

$$C^{20}H^{19}N^3 + 3C^6H^5.NH^2 = C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3 + 3NH^3.$$

Das im Handel befindliche salzsaure Triphenylrosanilin (Anilinblau) bildet ein kupferglänzendes Krystallpulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist (Spiritusblau). Als Lichtblau, *Bleu de nuit*, *Bleu de lumière*, bezeichnet man ein Anilinblau, welches durch Auswaschen mit wenig salzsäure-

haltigem Alkohol von beigemengten violetten und röthlichen Farbstoffen befreit ist.

Als **Alkali-, Wasser-, Marine-, Nicholson-** oder **Chinablau** finden sich die in Wasser löslichen Alkalisalze der verschiedenen, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau entstehenden Triphenylrosanilinsulfosäuren im Handel.

Durch Erhitzen von Rosanilin mit Toluidin, bezüglich Naphtylamin werden die dem Triphenylrosanilin entsprechenden Tritolyl-, bezüglich Trinaphtylrosaniline, das **Toluidinblau** und **Naphtylaminblau** gebildet.

Diphenylaminblau entsteht, wie bereits S. 898 erwähnt, durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure oder mit C^2Cl^6 auf 110 bis 120°C. Gewöhnlich kommt dasselbe als das in Wasser lösliche Ammonium- oder Natriumsalz einer Sulfosäure in den Handel, welche direct resultirt beim Erhitzen von Diphenylaminsulfosäure mit Oxalsäure. **Alkaliblau D, Bairisch Blau.**

Victoriablau: $C^{31}H^{31}N^3, HCl$, **Nachtblau**, wird durch Einwirkung von Phenylnaphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon gebildet. Dasselbe ist in Wasser mit rein blauer, jedoch wenig lichtbeständiger Farbe löslich.

Methylenblau: $C^{16}H^{18}N^3SCl + ZnCl^2$, **Echtblau**, bildet kupferglänzende, in reinem Wasser leicht lösliche Prismen. Das Methylenblau entsteht bei der Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin, bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat, mit Eisenchlorid (vergl. S. 899). Durch Zusatz von Chlorzink und Chlornatrium wird es aus seinen Lösungen als Zinkdoppelsalz abgeschieden.

Das gegen Malaria empfohlene **Methylenblau** besteht aus der freien Base $C^{16}H^{18}N^3S.OH$ oder deren Chlorid $C^{16}H^{18}N^3SCl$: $N \left\langle \begin{array}{l} C^6H^3.N(CH^3)^2 \\ S \\ C^6H^3:N(CH^3)^2Cl \end{array} \right.$,

Tetramethylthioninchlorid; dunkelblaues, bronceglänzendes, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliches Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst das Methylenblau mit grüner Farbe. Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder von Schwefelsäure und Salpetersäure geht es in **Methylengrün** über.

Die Grundsubstanz des Methylenblaus ist das **Thionin**: $C^{12}H^9N^3S$ oder $N \left\langle \begin{array}{l} C^6H^3.NH^2 \\ S \\ C^6H^3:NH \end{array} \right.$, dessen salzsaures Salz als **Lauth'sches Violett**: $C^{12}H^9N^3S, HCl$, Verwendung findet. Letzteres entsteht durch Oxydation von Para-Phenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

d) **Grüne Farbstoffe** kommen als **Aldehydgrün, Jodgrün** und namentlich als **Methylanilingrün** und **Malachitgrün** im Handel vor.

Aldehydgrün: $C^{22}H^{27}N^3S^2O$, **Emeraldin, Usèbe'sches Grün**, *Vert Usèbe*, wird erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von schwefelsaurem Rosanilin mit Acetaldehyd, und Kochen der hierbei resultirenden dunkelgrünen Lösung mit Natriumthiosulfat. Durch Kochsalz und Natriumcarbonat kann schliesslich der Farbstoff aus seiner Lösung als amorphe, grüne Masse, welche unvollkommen in Alkohol, gar nicht in Wasser, wohl aber nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in beiden löslich ist, gefällt werden. Fand früher als Chlorzinkdoppelsalz Verwendung.

Jodgrün, Hofmann's Grün, Moosgrün, entsteht neben violetten Farbstoffen durch weitere Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylrosanilin. Es werden hierbei gebildet die Jodide des

Tetramethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 . CH^3J$, Blau-Violett,
Pentamethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 . (CH^3J)^2$, Blau-Grün,
Hexamethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 . (CH^3J)^3$, Roth-Violett.

Zur Darstellung des Jodgrüns erhitzt man 1 Thl. essigsauren Rosanilins mit 2 Thln. Jodmethyl und 2 Thln. Methylalkohol 8 bis 10 Stunden lang unter sehr starkem Druck in einem eisernen Digestor. Nach Entfernung der flüchtigen Producte giesst man hierauf das Farbstoffgemisch in viel siedendes Wasser, trennt nach dem Erkalten das in Lösung gegangene Grün von dem ausgeschiedenen Violett und fällt es mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung. Das auf diese Weise ausgeschiedene pikrinsaure Pentamethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 + 2[CH^3 . C^6H^2(NO^2)^3 . O]$, das Jodgrün des Handels, bildet eine dunkelgrüne, krystallinische Masse oder lockere Prismen, welche fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind. An Stelle des pikrinsauren Salzes findet auch das Zinkdoppelsalz des Pentamethylrosanilinchlorids: $[C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 . (CH^3Cl)^2 + ZnCl^2]$, welches in Wasser leicht löslich ist, als grüner Farbstoff (lösliches Jodgrün) Verwendung.

Methylanilingrün (Methylgrün, Lichtgrün, Parisergrün) wird gebildet durch Erhitzen von Methylanilinviolett (s. S. 1065) mit Methylnitrat: $CH^3 . NO^3$, oder geeigneter noch mit Chlormethyl im Autoclaven. Nach beendeter Reaction wird die Masse in Wasser gelöst, das noch unveränderte Violett durch ein Alkali abgeschieden und die filtrirte grüne Lösung hierauf mit Salzsäure und Chlorzinklösung versetzt, um das Zinkdoppelsalz der Farbstoffbase: $[C^{19}H^{12}(CH^3)^5N^3 . CH^3Cl]HCl + ZnCl^2 + H^2O$, zu bilden. Letzteres wird schliesslich durch Kochsalz aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Das Zinkdoppelsalz des Methylanilingrüns, welches das Methylanilingrün des Handels bildet, scheidet sich bei der Umkrystallisation aus Wasser in goldgrünen Blättchen von starkem Metallglanz ab, die in Wasser leicht mit bläulichgrüner Farbe löslich sind. Seide und Wolle färbt es prachtvoll grün; die Färbung wird jedoch durch Kochen mit Wasser und durch Seife verändert.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Benzoylgrün, Victoriagrün, Solidgrün, Neugrün) entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid: $C^6H^5 . CCl^3$, auf Dimethylanilin: $C^6H^5 . N(CH^3)^2$, oder von Benzaldehyd auf Dimethylanilin und Oxydation der in letzterem Fall zunächst entstehenden Leukobase. Zur Darstellung vermischt man 3 Thle. Dimethylanilin, welches mit der Hälfte seines Gewichts Chlorzink versetzt ist, unter gelindem Erwärmen allmälig mit 2 Thln. Benzotrichlorid und erhitzt schliesslich das Gemisch drei Stunden lang auf 110° C. Die erhaltene Schmelze wird hierauf durch Destillation mit Wasserdampf von flüchtigen Producten befreit, der Rückstand alsdann mit kochendem Wasser extrahirt und der Farbstoff in Form seines Zinkdoppelsalzes: $C^{23}H^{24}N^2 + ZnCl^2 + H^2O$, durch Kochsalz abgeschieden.

Zur Darstellung des Malachitgrüns aus Benzaldehyd versetzt man 10 Thle. Dimethylanilin und 4,5 Thle. Benzaldehyd allmälig mit 8 Thln. Chlorzink und digerirt längere Zeit, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist. Ist der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden, so destillirt man das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab und wäscht das Chlorzink aus der zunächst gebildeten farblosen Leukoverbindung des Malachitgrüns: $C^{23}H^{26}N^2$:

$$C^6H^5 . COH + 2C^6H^5 . N(CH^3)^2 = C^6H^5 . CH[C^6H^4 . N(CH^3)^2]^2 + H^2O$$

aus. Zur Ueberführung der Leukobase in Malachitgrün versetzt man die schwefelsaure Lösung derselben mit fein gepulvertem Braunstein, extrahirt den hierdurch gebildeten Farbstoff mit heissem Wasser und scheidet ihn aus der filtrirten Lösung durch Kochsalz aus.

Das schwefelsaure Salz des Malachitgrüns: $C^{23}H^{24}N^2, H^2SO^4 + H^2O$, bildet schöne, cantharidenglänzende Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Das Chlorzinkdoppelsalz: $C^{23}H^{24}N^2 + ZnCl^2 + H^2O$, krystallisirt in glänzenden, dunkelgrünen Blättchen oder Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen.

Brillantgrün, Smaragdgrün wird entsprechend dem Malachitgrün aus Diäthylanilin dargestellt.

Wird bei dem zur Darstellung des Malachitgrüns dienenden Benzotrichloridverfahren das Dimethylanilin durch Dimethyl-Metaamidophenol: $C^6H^4\begin{cases}OH & (1)\\ N(CH^3)^2 & (3)\end{cases}$, ersetzt, so entsteht Rosamin: $C^{19}H^{16}N^2O^2$, dessen Salze sich mit blaurother Farbe und gelber Fluorescenz lösen.

ε) Gelbe Farbstoffe. Als gelbe Anilinfarbstoffe dienen besonders das salzsaure Chrysanilin, das salzsaure Chrysotoluidin und verwandte Körper.

Das Chrysanilin: $C^{20}H^{17}N^3$ und $C^{19}H^{15}N^3$, welches als ein Abkömmling des Acridins (s. dort), als Diamidophenyl-Acridin aufgefasst wird, ist in den harzartigen Rückständen der Fuchsinfabrikation (s. S. 1061) enthalten. Zu seiner Gewinnung behandelt man diese Rückstände mit gespannten Wasserdämpfen und fällt das Chrysanilin aus der erzielten Lösung durch Salpetersäure als Nitrat aus. Durch Umkrystallisation letzterer Verbindung und schliessliches Zerlegen derselben mit Ammoniak lässt sich dann das Chrysanilin als solches erhalten. Es bildet ein gelbes, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver, welches Wolle und Seide schön goldgelb färbt (Anilinorange, Aurin, Xanthin, Mandarinengelb, Ledergelb etc. bestehen aus mehr oder minder reinem Chrysanilinnitrat oder Chrysanilinhydrochlorid). Es bildet mit 1 Mol. einbasischer Säuren beständige, roth gefärbte Salze.

Das Chrysotoluidin: $C^{21}H^{21}N^3$, welches ebenfalls in den Fuchsinrückständen enthalten ist, ist dem Chrysanilin sehr ähnlich. Das salzsaure Chrysotoluidin kommt im reinen Zustand als Palatinorange, im unreinen als Vesuvin im Handel vor. Ein Gemisch aus salzsaurem Chrysanilin und Chrysotoluidin führt den Namen Phosphin.

ζ) Die unter dem Namen Anilinbraun im Handel vorkommenden braunen Farbstoffe stammen entweder gar nicht von dem Anilin, bezüglich den Rosanilinen ab, wie z. B. das Phenylenbraun, oder sie bestehen aus den gemahlenen und gereinigten harzartigen Rückständen der Fuchsinfabrikation. Zu letzterer Kategorie zählen die als Granat, Marron, Nacarat, Siena, Georgine, Orseilline, Cannelle, Wiener Braun etc. in den Handel gebrachten braunen Farbstoffe.

η) Anilinschwarz ist seiner Unlöslichkeit wegen nicht als Farbstoff im Handel, sondern wird erst von dem Färber oder Drucker aus anilinhaltigen Mischungen direct auf der Faser erzeugt. Man erhält dasselbe in Form eines grünlichschwarzen Niederschlags, wenn man eine Lösung von salzsaurem Anilin mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat auf etwa 60° C. erwärmt. An Stelle obiger Oxydationsmittel dienen auch Ferricyanammonium, frisch ge-

fälltes Schwefelkupfer, Kupferacetat, Kaliumpermanganat, Cer- und Vanadinsalze etc.

Auf diese oder ähnliche Weise werden erzeugt das sogenannte Jetolin, das Indigschwarz, der schwarze Indig, das Lukasschwarz etc.

Die Salze des Violanilins: $C^{18}H^{15}N^3$, welche aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation dargestellt werden, färben Seide und Wolle nur blauschwarz mit einem Stich ins Violette; die aus dem gleichen Material gewonnenen Salze des Mauvanilins: $C^{19}H^{17}N^3$, färben malvenblau.

Um einzelne der Anilinfarben in Wasser leichter löslich zu machen — in Wasser lösliche Anilinfarben — führt man dieselben in die Alkalisalze von Sulfosäuren über. Zu diesem Zweck erwärmt man die Anilinfarbstoffe mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure und bewirkt auf diese Weise den Eintritt des Sulfonsäurerestes SO^3H in den aromatischen Kern des Farbstoffs. Die gebildeten Farbstoffsulfonsäuren werden alsdann durch Wasser gefällt, mit Wasser gewaschen und schliesslich durch Neutralisation mit Alkalicarbonat in die in Wasser leicht löslichen Alkalisalze verwandelt. Auf diese Art sind z. B. hergestellt das sogenannte Säure-Fuchsin, das Alkali-, Wasser- oder Chinablau (aus Triphenylrosanilin), das Violett S. (aus Methylanilinviolett) und das lösliche Malachitgrün etc.

II. Azofarbstoffe.

Als Azofarbstoffe fasst man eine grosse Anzahl prächtiger Farbstoffe zusammen, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf aromatische Amine oder Phenole, oder durch Umsetzung von Amidoazoverbindungen resultiren.

Als Anilingelb, Säuregelb oder Echtgelb findet das Natriumsalz der Sulfosäure des Amidoazobenzols (s. S. 902) Verwendung.

Das Natriumsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure: $NaSO^3—C^6H^4—N=N—C^6H^4.N(CH^3)^2$, findet als Tropaeolin D, Orange III, Methylorange und Helianthin in der Färberei und als Indicator in der Alkalimetrie Verwendung. Goldgelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Dimethylanilin entstehend.

Ueber das Dimethylamidoazobenzol: $C^6H^5—N=N—C^6H^4.N(CH^3)^2$, siehe I. anorgan. Theil, S. 592.

Als Chrysoidine bezeichnet man eine Anzahl orangerother Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf aromatische Diamine, und zwar auf die Metadiamine (1, 3) gebildet werden, z. B.:

$$C^6H^5.N^2.NO^3 + C^6H^4(NH^2)^2 = C^6H^5.N^2.C^6H^3(NH^2)^2 + HNO^3.$$

Salpeters. Diazobenzol — Phenylendiamin — Diamidoazobenzol

Das salzsaure Salz des Diamidoazobenzols (Chrysoidin des Handels) bildet stahlglänzende Krystalle, deren Lösung schön gelb gefärbt ist.

Als Phenylenbraun, Manchester-, Leder-, Gold-, Zimmt-, Bismarckbraun, Vesuvin findet das salzsaure Triamidoazobenzol: $C^6H^4(NH^2).N^2.C^6H^3(NH^2)^2, HCl$, als brauner Farbstoff Verwendung. Es entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylendiamin; braungelbe, bei 137° C. schmelzende, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht lösliche Krystalle.

Als Tropaeolin 00, Orange IV, bezeichnet man das Kaliumsalz der Sulfosäure des Phenylamidoazobenzols: $C^6H^4(SO^3K).N^2.C^6H^4.NHC^6H^5$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin. Es bildet goldgelbe Nadeln, deren Lösung Seide und Wolle feurig goldgelb färbt.

Tropaeoline anderer Nüancen (namentlich Orange) werden gebildet durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf ein- und zweiatomige Phenole, sowie auf Naphtole (Naphtol-Orange I und II oder Tropaeolin 000 und 0000 etc.).

Naphtolorange I, Orange I oder Tropaeolin 000: $C^6H^4(SO^3Na).N^2.C^{10}H^6.OH$, α-naphtol-azobenzolsulfosaures Natrium, bildet orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen, deren Lösung durch Alkaliüberschuss schön carmoisinroth gefärbt wird. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf alkalische α-Naphtollösung darstellbar.

Naphtolorange II, Orange II, Tropaeolin 0000, Chrysaurin, ist die dem Orange I entsprechende β-Naphtolverbindung. Scharlachrothes Pulver, dessen Lösung durch Alkalien nicht verändert wird.

Tropaeolin Y, Sulfo-Oxyazobenzol: $C^6H^4(SO^3Na).N^2.C^6H^4.OH$, durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Phenolnatrium darstellbar, bildet gelbe Blättchen. Die in entsprechender Weise aus Resorcinnatrium darstellbare Verbindung bildet das Tropaeolin 0 oder das Resorcingelb.

Azinfarbstoffe sind als Derivate des Azophenylens, Phenazins: $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$, zu betrachten. Die Azingruppe: $>N-N<$, vertritt in jedem Benzolkern zwei in der Orthostellung befindliche Wasserstoffatome.

Das Azophenylen: $C^6H^4:N^2:C^6H^4$, durch Destillation von azobenzoësaurem Baryum oder durch Leiten von Anilin durch glühende Röhren darstellbar, bildet gelbe, bei 171° C. schmelzende, sublimirbare Nadeln.

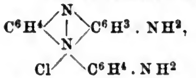
Die Amidazine werden als Eurhodine, die Oxyazine als Eurhodole bezeichnet. Von den Eurhodinen findet das Toluylenroth (Neutralroth): $C^{15}H^{16}N^4$, technische Verwendung. Dasselbe entsteht durch Erhitzen des Toluylenblaus, sowie durch Oxydation eines Gemisches von Dimethylparaphenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)N(CH^3)^2$, mit Meta-Toluylendiamin: $C^6H^3(CH^3)(NH^2)^2$. Orangerothe, 4 Mol. H^2O enthaltende Krystalle, die bei 150° in die blutroth gefärbte, wasserfreie Verbindung übergehen. Die alkoholische und ätherische Lösung zeigt starke Fluorescenz.

Zu den Azinfarbstoffen gehört auch das Wollschwarz, welches durch Einwirkung von Diazobenzoldisulfosäure auf Paratolyl-β-Naphtylamin entsteht. Bronzeglänzendes Pulver, welches sich mit violettblauer Farbe in heissem Wasser löst.

Als Safranine fasst man eine Anzahl rothgelber, zu den Azinen gehörender Farbstoffe zusammen, welche 4 Atome Stickstoff enthalten und stark basischen Charakter besitzen. Sie bilden drei Reihen von Salzen, von denen die Monacide, ebenso wie die Basen selbst, roth, die Diacide blau und die Triacide grün gefärbt sind. Die Diacide und Triacide sind nur wenig beständig. Durch Reduction werden die Safranine in farblose Leukoverbindungen übergeführt.

Zur Darstellung der Safranine oxydirt man ein Gemisch aus 1 Mol. eines Paradiamins und 2 Mol. Monamin.

Das einfachste Safranin ist das Phenosafranin: $C^{18}H^{14}N^4$, HCl, oder



durch Oxydation von 1 Mol. Paraphenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)^2$, und 2 Mol. Anilin darstellbar. Blaugrün glänzende, mit rother Farbe lösliche Krystalle.

Das Safranin des Handels ist das Tolusafranin: $C^{21}H^{20}N^4$, HCl, durch Oxydation von 1 Mol. Paratoluylendiamin: $C^6H^3(CH^3)(NH^2)^2$, und 2 Mol. Orthotoluidin darstellbar. Röthlichbraune Nadeln, deren rothgelbe Lösung durch starke Salzsäure blau, durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt wird.

Unter den Bezeichnungen Indulin, Nigrosin, Bengalin, Bleu-noir, Gris-Coupier findet eine Anzahl blauer, grauer und schwarzer, dem eigentlichen, oder Phenyl-Indulin nahestehende Farbstoffe in Färberei, Druckerei, Tinten- und Lackfabrikation als Ersatz des Indigos Verwendung. Die in Alkohol löslichen Induline bestehen aus den salzsauren oder schwefelsauren Salzen der Farbstoffbasen, die in Wasser löslichen aus den Alkalisalzen der Sulfosäuren. Die Induline entstehen bei der Einwirkung von Amidoazobenzol, Azobenzol oder Nitrobenzol auf salzsaures Anilin.

Azodiphenylblau: $C^{18}H^{15}N^3$, Phenyl-Indulin, Coupier's Blau, Violanilin, wird gebildet durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin:

$$C^6H^5 . N^2 . C^6H^4 . NH^2 + C^6H^5 . NH^2, HCl = C^{18}H^{15}N^3 + NH^4Cl.$$

Sein salzsaures Salz bildet ein tief blaues, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver.

Das Phenyl-Indulin geht in einen noch werthvolleren blauen Farbstoff, Indulin 6B: $C^{36}H^{27}N^5$, über, wenn es bei Gegenwart von Anilin mit salzsaurem Anilin längere Zeit auf 160 bis 170° C. erhitzt wird. Letzteres Indulin kommt gewöhnlich als Natriumsalz der entsprechenden Sulfosäure in den Handel.

Die dem Phenyl-Indulin entsprechenden Naphtyl-Induline finden als Rosinduline und Isorosinduline als rothe Farbstoffe Verwendung. Das einfachste Rosindulin: $C^{28}H^{19}N^3$, entsteht durch Erhitzen von Benzolazo-Naphtylamin: $C^6H^5 . N^2 . C^{10}H^7 . NH^2$, mit Anilin und salzsaurem Anilin. Die Disulfosäure dieses Rosindulins bildet den orseillerothen Farbstoff Azocarmin.

Das zur Herstellung von Tinte benutzte Nigrosin wird erhalten, indem man Nitrobenzol, Anilin und Salzsäure mit Eisenspänen längere Zeit auf 180 bis 220° C. erhitzt, oder indem man salzsaures Anilin und Toluidin mit Arsensäure zunächst auf 100° C. und dann auf 220 bis 240° C. erhitzt. Hierauf wird die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Masse in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit etwas mehr Natronlauge versetzt, als zur Neutralisation der vorhandenen Säuren erforderlich ist, und alsdann das unveränderte Anilinöl abdestillirt. Die zurückbleibende Basis wird hierauf von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, gepulvert, mit Salzsäure neutralisirt und das gebildete salzsaure Salz durch Kochsalz aus seiner Lösung abgeschieden. Das so gewonnene Nigrosin bildet eine amorphe, schwarze Masse, die sich in reinem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst.

Als Indamine bezeichnet man grüne, violette und blaue Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin (s. S. 894) auf aromatische Aminbasen oder durch Oxydation (in der Kälte) eines Gemisches von Para-Diaminen und Monaminen entstehen.

Phenylenblau: $C^{12}H^{11}N^3$ oder $N\Big<\begin{array}{l}C^6H^4 . NH^2\\ C^6H^4 . NH\end{array}$, entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Paraphenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)^2$ 1, 4. Bildet wasserlösliche, blaugrün gefärbte Salze. Phenylengrün: $C^{12}H^7(CH^3)^4N^3$, Bindschedler'sches Grün, durch Oxydation von Dimethyl-Paraphenylendiamin und Dimethylanilin entstehend, bildet schön grün gefärbte Salze.

Toluylenblau: $C^{15}H^{18}N^4$, bildet sich beim Vermischen der Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Metatoluylendiamin. Das salzsaure Salz krystallisirt in kupferglänzenden, in Wasser mit schön blauer Farbe löslichen Nadeln.

Indophenole (Indoaniline) sind blaue Farbstoffe, die durch Oxydation eines Gemisches von Paradiaminen und Phenolen entstehen, z. B. Phenolblau: $C^{14}H^{14}N^2O$ oder $N\Big<\begin{array}{l}C^6H^4 . N(CH^3)^2\\ C^6H^4 . O\end{array}$, Indoanilin, welches durch Oxydation von Dimethyl-Paraphenylendiamin und Phenol gebildet wird. Durch Kochen mit Natronlauge geht dasselbe in das eigentliche, im isolirten Zustand nicht bekannte Indophenol: $N\Big<\begin{array}{l}C^6H^4 . OH\\ C^6H^4 . O\end{array}$, Chinonphenolimid, über, welches in Alkohol mit rother, in Ammoniak und Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist (s. S. 896). Technisch werden von den Indophenolen das durch Oxydation von Dimethyl-Paraphenylendiamin und α-Naphtol erzeugte α-Naphtolblau: $C^{18}H^{16}N^2O$, und das entsprechende β-Naphtolblau als Farbstoff in der Zeugdruckerei verwendet, und zwar, analog der Indigküpe, in Form ihrer alkalilöslichen Leukoverbindung.

Muscarin: $C^{18}H^{16}N^2O^2$, wird ein Farbstoff genannt, der als freie Base violettroth, in seinen Salzen blau, mit grünem Schiller, gefärbt ist. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dioxynaphtalin.

Gallocyanin: $C^{15}H^{12}N^2O^5$, Violett solide, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure darstellbar, erzeugt, unter Anwendung von Chromoxydbeize ein sehr beständiges Blauviolett.

Nilblau: $C^{20}H^{19}N^3O, HCl$, ist ein schön blaugrüner Farbstoff, welcher beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit der Nitrosoverbindung des Diäthyl-Metaamidophenols: $C^6H^3(NO)\Big\{\begin{array}{l}OH\\ N(C^2H^5)\end{array}$, gebildet wird.

Auramin: $C^{17}H^{21}N^3, HCl$, krystallisirt in schön goldgelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche als Antisepticum: *Pyoktaninum aureum*, sowie in der Kattundruckerei Verwendung finden. Darstellbar durch Zusammenschmelzen von Salmiak mit Tetramethyldiamidobenzophenon (durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Dimethylanilin erhältlich).

Tartrazin wird ein schön gelber Farbstoff genannt, welcher durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure dargestellt wird.

III. Phenolfarbstoffe.

Die Phenolfarbstoffe sind als Abkömmlinge des Benzophenols und der Kresole zu betrachten. Ueber Pikrinsäure siehe S. 918, über das *Grénat soluble* S. 919 und über das Victoriagelb S. 928.

Rosolsäuren. Die Pararosolsäure: $C^{19}H^{14}O^{3}$ (Aurin), und die Rosolsäure: $C^{20}H^{16}O^{3}$, bilden die färbenden Bestandtheile des als Corallin, Jerichoroth, Phenylroth, bisweilen auch schlechtweg als Rosolsäure oder Aurin bezeichneten rothbraunen Farbstoffs.

Pararosolsäure: $C^{19}H^{14}O^{3}$ (Aurin), wird gebildet durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pararosanilin und Zersetzen der hierbei zunächst erzeugten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure:

$$3C^6H^5.OH + C^2H^2O^4 = C^{19}H^{14}O^3 + CH^2O^2 + 2H^2O.$$

Die reine Pararosolsäure krystallisirt aus heisser Salzsäure in gelbrothen, blaugrün glänzenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol (gelbroth), Salzsäure, Essigsäure und Alkalien (scharlachroth) lösen. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird Pararosanilin regenerirt; als Zwischenproduct entsteht hierbei das sogenannte Paeonin (rothe Corallin). In ähnlicher Weise wird beim Erhitzen der Pararosolsäure mit Anilin Triphenylpararosanilin und als Zwischenproduct das sogenannte Azulin (Phenylblau, Rosolblau) gebildet. Durch Reductionsmittel geht die Pararosolsäure in die in farblosen Nadeln krystallisirende Leukopararosolsäure oder das Leukaurin: $C^{19}H^{16}O^{3}$, über.

Rosolsäure: $C^{20}H^{16}O^{3}$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin und Kochen der auf diese Weise gebildeten Diazoverbindung mit Wasser, sowie beim Erhitzen von kresolhaltigem Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure:

$$2C^6H^5.OH + C^7H^7.OH + C^2H^2O^4 = C^{20}H^{16}O^3 + CH^2O^2 + 2H^2O.$$

Die Rosolsäure ist der Pararosolsäure sehr ähnlich. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich in metallisch glänzenden, grünlichen Blättchen aus, welche in dem Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Agentien vollständig dem der Pararosolsäure gleichen. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird aus Rosolsäure Rosanilin, durch Einwirkung reducirender Agentien farblose Leukorosolsäure: $C^{20}H^{18}O^{3}$, gebildet.

Die beiden Rosolsäuren stehen in naher Beziehung sowohl zu den beiden Rosanilinen, als auch zu deren Grundkohlenwasserstoffen, dem Triphenylmethan, bezüglich Diphenyltolylmethan. Ebenso wie die Leukorosaniline als die Triamidoverbindungen jener Kohlenwasserstoffe aufzufassen sind (vergl. S. 1063), erscheinen die beiden Leukorosolsäuren als deren Trioxyderivate:

$$\begin{matrix}H^2N.C^6H^4\\H^2N.C^6H^4\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C^6H^4.NH^2\\H\end{matrix} \qquad \begin{matrix}HO.C^6H^4\\HO.C^6H^4\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C^6H^4.OH\\H\end{matrix}$$

Paraleukanilin (Triamidotriphenylmethan) — Leukopararosolsäure (Trioxytriphenylmethan)

$$\begin{matrix}HO.C^6H^4\\HO.C^6H^4\end{matrix}\!>C\begin{matrix}\diagup C^6H^4 \diagdown\\ \text{———}\end{matrix}O$$

Pararosolsäure

$$\begin{matrix}H^2N.C^6H^4\\H^2H.C^6H^4\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C^7H^6.NH^2\\H\end{matrix} \qquad \begin{matrix}HO.C^6H^4\\HO.C^6H^4\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C^7H^6.OH\\H\end{matrix}$$

Leukanilin (Triamidodiphenyltolylmethan) — Leukorosolsäure (Trioxydiphenyltolylmethan)

$$\begin{matrix}HO.C^6H^4\\HO.C^6H^4\end{matrix}\!>C\begin{matrix}\diagup C^7H^6 \diagdown\\ \text{———}\end{matrix}O$$

Rosolsäure.

Das **Corallin** (**käufliche Rosolsäure**) wird erzeugt, indem man 1 Thl. Phenol nach und nach mit $^2/_3$ Thln. concentrirter Schwefelsäure versetzt und alsdann der Mischung, nachdem sie zuvor zehn Stunden lang im Dampfbad erhitzt worden ist, 0,7 Thle. entwässerter Oxalsäure auf einmal zufügt. Das Gemenge wird hierauf noch so lange auf 125 bis 130° C. erhitzt, bis die Entwickelung von Kohlenoxyd und von Kohlensäureanhydrid nachlässt, und alsdann das Reactionsproduct noch warm in kochendes Wasser gegossen, mit letzterem ausgewaschen und schliesslich getrocknet.

Das Corallin bildet eine spröde, amorphe, rothbraune, metallgrün glänzende Masse, welche unlöslich in Wasser ist, sich dagegen in Alkohol mit rothbrauner, in Aetzalkalien mit scharlachrother Farbe löst. Das Corallin ist ein Gemenge verschiedener Körper, von denen die Pararosolsäure bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften der wichtigste ist. War das zur Darstellung verwendete Phenol kresolhaltig, so enthält das Corallin neben Pararosolsäure auch Rosolsäure. Ausser diesen Körpern enthält das Corallin noch verschiedene andere Stoffe, wie z. B. die farblose **Pseudorosolsäure**: $C^{20}H^{16}O^4$, und das braun gefärbte **Corallinphtaleïn**: $C^{20}H^{14}O^4$.

Das Corallin (käufliche Rosolsäure) dient ausser zu Färbereizwecken als Indicator in der Maassanalyse (Alkalimetrie). Zu letzterem Zweck findet eine alkoholische, 1 : 100 bereitete Lösung Verwendung.

Phenacetolin oder **Phenaceteïn**: $C^{16}H^{12}O^2$, wird erhalten, indem man 10 g Phenol, 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g Chlorzink 20 bis 30 Minuten am Rückflusskühler kocht. Die erhaltene Masse wird mit Wasser ausgewaschen und dann mit 5 procentiger Salzsäure digerirt. Beim Neutralisiren der nach längerem Stehen geklärten Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Phenacetolin in rothen Flocken aus. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Da die Lösung desselben durch Säuren und Aetzalkalien nur gelb, durch Alkalicarbonate roth gefärbt wird, so ist es als Indicator zur maassanalytischen Bestimmung von Aetzalkalien neben Alkalicarbonat empfohlen worden.

Dinitrosoresorcin: $C^6H^2(NO)^2(OH)^2$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf wässerige Resorcinlösung entstehend, krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen, bei 115° C. verpuffenden Blättchen. Dasselbe färbt Baumwolle, die mit Eisenoxydsalz gebeizt ist, dunkelgrün: **Echtgrün**.

IV. Phtaleïne.

Die als Phtaleïne bezeichneten Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) auf ein- und mehratomige Phenole (2 Mol.) bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

Phenolphtaleïn: $C^{20}H^{14}O^4$, wird erhalten durch Erhitzen von 10 Thln. Phenol mit 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 115 bis 120° C. während 10 bis 12 Stunden. Die Masse wird hierauf mit Wasser ausgekocht, alsdann in warmer verdünnter Natronlauge gelöst und durch Essigsäure das Phtaleïn gefällt. Das gefällte Phenolphtaleïn wird hierauf in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Lösung durch Zusatz von Wasser gefällt. Beim Erwärmen wird das abgeschiedene Phenolphtaleïn krystallinisch:

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2\,C^6H^5.OH = H^2O + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C(C^6H^4.OH)^2\\CO\text{———}O\end{matrix}\right\rangle.$$

Das Phenolphtaleïn bildet ein weisses oder gelblichweisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol und in Aetzalkalien (fuchsinroth) löst. Säuren, auch Kohlensäure, entfärben letztere Lösung. Durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung wird es, wie alle Phtaleïne, in eine farblose Leukoverbindung, das Phenolphtalin: $C^{20}H^{16}O^4$, verwandelt.

Tetrajodphenolphtaleïn: $C^{20}H^{10}J^4O^4$, Nosophen, soll als Jodoformersatz dienen; gelbes, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver. Das Natriumsalz desselben wird als Antinosin bezeichnet.

Das Phenolphtaleïn dient in Gestalt einer 1 : 100 bereiteten alkoholischen Lösung als empfindlicher Indicator in der Maassanalyse (Alkalimetrie). Dasselbe ist nicht verwendbar bei Gegenwart von Ammoniaksalzen.

Resorcinphtaleïn: $C^{20}H^{12}O^5$, Fluoresceïn, entsteht durch Erhitzen von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 7 Thln. Resorcin auf 195 bis 200° C. Ist die Masse nach dem Aufschäumen fest und trocken geworden, so wird sie mit Wasser ausgekocht, alsdann in Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung das Fluoresceïn durch eine Säure gefällt:

$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^4(OH)^2 = C^{20}H^{12}O^5 + 2H^2O.$$

Das durch Säuren ausgefällte Fluoresceïn bildet ein gelbrothes, das aus Alkohol umkrystallisirte ein dunkelrothes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Aether und Benzol fast unlöslich, in Alkohol mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist. In Aetzalkalilaugen löst es sich mit schön rother Farbe auf und zeigt dann, selbst noch in den verdünntesten Lösungen, eine prachtvolle grüngelbe Fluorescenz.

Tetrabromfluoresceïn: $C^{20}H^8Br^4O^5$, welches das als Farbstoff geschätzte Eosin darstellt, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendirtes Fluoresceïn. Es ist ein gelb- bis braunrothes Pulver. Das Eosinkalium: $C^{20}H^6K^2Br^4O^5 + 6H^2O$, bildet als „wasserlösliches Eosin" Handelsproduct. Es krystallisirt in rothen, goldgrün schimmernden Blättchen, welche sich in Wasser und in Alkohol mit schön morgenrother Farbe lösen und Wolle und Seide schön rosa färben.

Methyleosin und Aethyleosin, bereitet durch Erhitzen von Eosin mit Methyl-, bezüglich Aethylalkohol und Schwefelsäure, dienen in Gestalt ihrer Kaliumsalze als Primerose und Erythrin zu Färbereizwecken. Zu dem gleichen Zweck findet Tetrajodfluoresceïn: $C^{20}H^8J^4O^5$, als Erythrosin, Dianthin; Benzylfluoresceïn: $C^{20}H^{11}(C^7H^7)O^5$, als Chrysolin; Dinitrodibromfluoresceïn: $C^{20}H^8Br^2O^5(NO^2)^2$, als Safrosin, Napolin, Daphnin oder Eosinscharlach; Di- und Tetrachlorfluoresceïn als Phloxin, Cyanosin oder *Rose bengale* Verwendung.

Tetrajodfluoresceïn, Jodeosin: $C^{20}H^8J^4O^5$, dient als Indicator bei der maassanalytischen Bestimmung der Alkaloïde (s. dort).

Pyrogallolphtaleïn: $C^{20}H^{10}O^7$, Galleïn, durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid entstehend, bildet braunrothe, blau schillernde Krystalle, die sich in Alkohol mit dunkelrother, in Kalilauge mit blauer Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt in der Wärme das Galleïn in einen blauen Farbstoff, das Coeruleïn: $C^{20}H^8O^6$.

Rhodamine werden prächtig roth und mit starker Fluorescenz färbende Phtaleïne genannt, welche durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Metaamidophenol oder dessen Dialkylderivaten, mit concentrirter Schwefelsäure erhalten werden.

. In naher Beziehung zu den Rosolsäuren und den Phtaleïnen stehen die Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole gebildet werden. Hierzu gehört z. B. das Benzaurin: $C^{19}H^{14}O^{2}$, welches die Faser goldgelb färbt.

V. Naphtalinfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, welche sich vom Naphtalin ableiten, sind bereits früher das Campobello- und Martiusgelb, sowie das Naphtalizarin und die Naphtolorangen erwähnt worden. Von den übrigen, sehr zahlreichen Naphtalinfarbstoffen mögen im Nachstehenden nur noch einige der bekanntesten eine kurze Erörterung finden.

Als Naphtolgelb S. finden die Salze der Dinitronaphtolsulfosäure Verwendung.

Unter dem Namen Naphtolgrün wird die Eisenverbindung der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphtolsulfosäure entstehenden Nitrosoverbindung in der Wollfärberei verwendet.

Als Magdalaroth, Sudanroth oder Naphtalinroth findet das salzsaure Salz des Azodinaphtylamins: $C^{30}H^{21}N^{3}, HCl + H^{2}O$, in der Seidenfärberei Verwendung. Nach Julius kommt demselben die Formel $C^{30}H^{20}N^{4}$ zu, und steht es zu den Safraninen in Beziehung. Dasselbe wird gebildet beim Erhitzen von Amidoazonaphtalin (durch Einwirkung von salpetriger Säure auf erwärmte alkoholische Naphtylaminlösung entstehend) mit Naphtylamin:

$$C^{10}H^{7}.N^{2}.C^{10}H^{6}.NH^{2} + C^{10}H^{7}.NH^{2} = NH^{3} + C^{30}H^{21}N^{3}.$$

Das Magdalaroth krystallisirt in grünen, metallglänzenden Nadeln, welche sich in Alkohol mit prächtig rother Farbe lösen. Die alkoholische Lösung zeigt einen starken Dichroismus, indem sie im durchfallenden Licht durchsichtig rosenroth, im reflectirten Licht undurchsichtig feuerfarbig erscheint.

Bordeaux R. und Bordeaux-G. entstehen als schön bordeauxrothe Farbstoffe bei der Einwirkung von Diazonaphtalinchlorid: $C^{10}H^{7}.N^{2}.Cl$ (aus salzsaurem Naphtylamin und Natriumnitrit darstellbar), auf eine alkalische Lösung der beiden isomeren β-Naphtoldisulfosäuren. Das Echtroth, Roccellin, Amaranthroth- oder Croceïn wird gebildet bei der Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtolsulfosäure. Auch die als *Rouge français* und als Biebricher Scharlach bezeichneten rothen Farbstoffe gehören letzterer Gruppe von Naphtalinderivaten an. Zu ihrer Darstellung werden die Sulfosäuren des Amidoazobenzols in Diazoverbindungen verwandelt und diese in alkalischer Lösung mit β-Naphtol in Reaction versetzt.

Als Ponceau R. wird ein schön rother Farbstoff bezeichnet, welcher durch Einwirkung von β-Naphtoldisulfosäure auf die Diazoverbindung des Xylols entsteht. Ponceau RR. und Ponceau RRR. sind höhere Homologe von Ponceau R.

Coccinin, ein scharlachrother Farbstoff, ist das Einwirkungsproduct von β-Naphtoldisulfosäure auf Diazoanisol; Croceïn-Scharlach das Reactionsproduct zwischen β-Naphtolsulfosäure und Diazobenzolsulfosäure.

Congoroth: $\begin{array}{l} C^{6}H^{4}-N^{2}-C^{10}H^{5}(NH^{2})SO^{3}Na \\ | \\ C^{6}H^{4}-N^{2}-C^{10}H^{5}(NH^{2})SO^{3}Na \end{array}$, färbt Baumwolle in alkalischer Lösung scharlachroth. Die rothe Farbe wird selbst durch sehr verdünnte Säuren in Blau übergeführt, da die freie Sulfosäure eine blaue, ihre Salze eine rothe Farbe zeigen. Zur Darstellung des Congoroths führt man Benzidin durch

Einwirkung von salpetriger Säure in eine Tetraazoverbindung über und lässt diese auf α-Naphtylaminsulfosäure reagiren.

VI. Anthracenfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, die sich vom Anthracen ableiten, sind das Alizarin, das Purpurin, die Alizarinorange und das Alizarinblau als die wichtigsten zu bezeichnen. Ueber deren Darstellung und Eigenschaften siehe unter Anthracen. Zu den Anthracenfarbstoffen gehören ferner das Alizaringrün und das Alizarinindigblau, welche beim Erhitzen von Alizarinblau mit rauchender Schwefelsäure entstehen.

Anwendung der Theerfarbstoffe. Die Art und Weise, in der die Theerfarbstoffe auf der Faser befestigt werden, ist bei Seide und Wolle eine sehr einfache. Mit Ausnahme des Anilinschwarzes, welches erst aus geeigneten Mischungen direct auf der Faser erzeugt wird, und des Alizarins, bei dem eine vorhergehende Beizung der zu färbenden Stoffe nöthig ist (siehe S. 1055), geschieht die Anwendung der Theerfarbstoffe zum Färben animalischer Fasern derartig, dass man die gebleichten und gereinigten Gespinnste oder Gewebe in verdünnte wässerige oder alkoholische Lösungen der betreffenden Farbstoffe einbringt und sie darin so lange hin und her bewegt, bis die Faser den gewünschten Farbenton angenommen hat. Das Färben von Seide geschieht gewöhnlich in 30 bis 40° C. warmen Farbstofflösungen, das Färben von Wolle in Lösungen von 75 bis 80° C. Um die Farbennüance noch etwas feuriger zu machen, fügt man bisweilen der Farbstofflösung eine kleine Menge Alaun oder Zinnsalz zu.

Ein Theil der Theerfarbstoffe liefert nur in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung (Bade) schöne Nüancen, z. B. das Rosanilin und viele seiner Abkömmlinge, ein anderer Theil erfordert dagegen die Gegenwart einer Säure oder eines sauren Salzes, um als Farbstoff vollständig zur Geltung zu kommen, z. B. die meisten Sulfosäuren und die Phtaleïne.

Die vegetabilische Faser ist, mit Ausnahme der Jute, nicht ohne Weiteres im Stande, die Theerfarbstoffe direct zu fixiren. Um daher Baumwolle damit zu färben, ist es nöthig, dieselbe zuvor zu „animalisiren", d. h. sie mit Eiweiss, Caseïn, Leim oder anderen thierischen Stoffen zu imprägniren, oder sie zuvor mit Beizmitteln, wie Aluminium- und Zinnsalzen, oder mit Tannin, Oelsäure etc. zu behandeln.

Ausser zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle dienen die Theerfarbstoffe auch zum Färben von Leder, Federn, Horn, Elfenbein, Stroh, Papier, Tapeten, Spielwaaren etc., sowie zur Herstellung von Tinten, gefärbten Firnissen, Lacken etc. Nicht unbeträchtliche Mengen von Theerfarben finden auch in der Zeugdruckerei, sowie zur Herstellung von Druckfarben überhaupt Verwendung.

D. Aetherische Oele.

Als ätherische Oele bezeichnet man Gemenge chemisch differenter, stark riechender, besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender flüchtiger Verbindungen. Obschon die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele ihrer chemischen Natur nach der Gruppe der aromati-

schen Verbindungen angehört oder in naher Beziehung zu derselben steht, so lassen sich dieselben doch nicht direct in diese Verbindungsclasse einreihen, weil sie keine einheitlichen chemischen Individuen, sondern nur Gemenge verschiedener, zum Theil nur sehr unvollkommen erforschter Körper repräsentiren. Das gemeinsame Band, welches die als ätherische Oele bezeichneten Pflanzenstoffe zu einer Gruppe zusammenhält, besteht weniger in dem gemeinsamen chemischen Charakter, als in gewissen äusserlichen, meist physikalischen Merkmalen, die denselben sämmtlich mehr oder minder eigenthümlich sind.

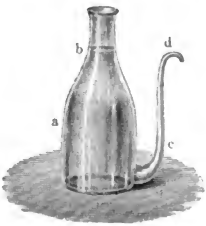
Vorkommen. Wie bereits erwähnt, kommen die ätherischen Oele besonders im Pflanzenreiche, und zwar in den überwiegend meisten Fällen fertig gebildet vor. Der aromatische Geruch der Pflanzen ist gewöhnlich durch das Vorhandensein ätherischer Oele bedingt. Aus thierischen Substanzen ist bisher kein genauer charakterisirtes ätherisches Oel isolirt worden, obschon der starke Geruch mancher thierischer Secrete auf deren Anwesenheit (Ameisenöl, Ambraöl, Zibethöl etc.) hinzudeuten scheint. Einige Pflanzen, bezüglich Pflanzentheile, enthalten die betreffenden ätherischen Oele nicht fertig gebildet, sondern es entstehen letztere erst durch den Zerfall anderer, von der Pflanze gebildeter, geruchloser Verbindungen. Diese, im lebenden und getrockneten Zustand geruchlosen Pflanzentheile entwickeln meist erst dann einen charakteristischen Geruch, wenn sie genügend zerkleinert mit kaltem Wasser in Berührung gebracht werden. Zu letzterer Art von ätherischen Oelen, den sogenannten Fermentolen, gehört z. B. das ätherische Bittermandelöl und das ätherische Senföl.

Der Gehalt an ätherischem Oel ist in den Pflanzen der verschiedenen Familien, ja häufig sogar in den Vertretern derselben Pflanzengattung, ein sehr verschiedener. Aus den Pflanzen der Familie der Kryptogamen und der Palmen, von denen nur sehr wenige aromatisch riechen, sind bisher ätherische Oele nicht dargestellt worden. Von den phanerogamen Pflanzen, welche meist ätherisches Oel enthalten, sind es besonders die Familien der Aurantiaceen, der Umbelliferen, der Labiaten, der Coniferen, der Cruciferen, die sich durch besonderen Reichthum an ätherischem Oel auszeichnen. Gewöhnlich enthalten nicht alle Organe der betreffenden Pflanzen ätherisches Oel; ist letzteres jedoch in den verschiedenen Theilen desselben Gewächses vorhanden, so zeigen sich häufig Unterschiede sowohl bezüglich der Quantität, als auch der Qualität, wie z. B. in dem Oel aus den Blättern, Blüthen und Früchten der Pomeranzen, aus der Wurzel, dem Stengel und den Früchten des Fenchels, aus der Wurzel, der Rinde und den Blättern des Zimmtstrauches. Auf die Menge und die Beschaffenheit der ätherischen Oele hat ferner auch das Klima, der Boden, das Alter und die Entwickelung der Pflanze, die Jahreszeit, sowie die Art der Gewinnung einen gewissen Einfluss. Das ätherische Oel frischer Pflanzentheile ist häufig von dem verschieden, welches dieselben nach vorhergegangenem Trocknen liefern. In den

einzelnen Pflanzentheilen befindet sich das ätherische Oel gewöhnlich in besonderen Zellen, Oeldrüsen, welche zerstreut im Zellgewebe, oder auf der Oberfläche der Blätter, oder als Endzellen von Haaren vorkommen.

Darstellung. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele besteht darin, dass man die genügend zerkleinerten Pflanzentheile im frischen oder getrockneten Zustand in Destillirblasen mit Wasser oder mittelst Durchleitens gespannter Wasserdämpfe der Destillation unterwirft. Obschon der Siedepunkt aller ätherischen Oele wesentlich höher liegt als der des Wassers, so gehen sie doch mit Leichtigkeit mit den Wasserdämpfen über und sammeln sich je nach ihrem specifischen Gewicht auf der Oberfläche oder am Boden des wässerigen Destillats an. Zur Trennung des überdestillirten Oels von dem mit übergegangenen Wasser bedient man sich der sogenannten Florentiner Flaschen (siehe Fig. 93). Um das in dem mit überdestillirten Wasser gelöste ätherische Oel zu gewinnen, scheidet man dasselbe entweder durch Zusatz von Kochsalz ab, oder man unterwirft das mit Oel gesättigte Wasser einer nochmaligen Destillation, bei der man nur die ersten, die Hauptmenge des betreffenden Oels enthaltenden Antheile sammelt, oder man destillirt es über ein neues Quantum der betreffenden Vegetabilien — Cohobation —.

Fig. 93.



Einige ätherische Oele, welche in besonders reichlicher Menge in den betreffenden Pflanzentheilen enthalten sind und bei denen die Feinheit des Geruchs durch die Destillation beeinträchtigt wird, werden durch Auspressen gewonnen. Letzteres geschieht z. B. mit den ätherischen Oelen der Früchte der verschiedenen Citrusarten. Einige ätherische Oele, die nur in sehr geringer Menge in den betreffenden Vegetabilien enthalten sind, werden auch in der Weise gewonnen, dass man die Riechstoffe der Pflanzentheile mit Fett oder mit fettem Oel extrahirt.

Diese Fettauszüge, „Pommades“, werden nach zwei Methoden dargestellt, durch Infusion und durch Enfleurage. Die Infusion erfolgt in grossen, doppelwandigen, verzinnten Kesseln, in welchen das Fett durch Dampf erwärmt und dann unter häufigem Umrühren mit den zu extrahirenden Blüthen zusammengebracht wird. Die so erzielten Fettauszüge werden durch hydraulische Pressen abgepresst, durch Absetzenlassen und Coliren geklärt und dann als „Pommades“ in den Handel gebracht.

Um besonders feine, leicht veränderliche Parfüms dem Fett einzuverleiben, bedient man sich des Verfahrens der Enfleurage. Hierbei werden die frischen Blüthen zwischen Glasplatten, die mit einer dünnen Schicht reinen Fetts überzogen sind, gebracht. Diese Glasplatten werden in Rahmen eingeschoben, die auf einander gestellt, kleine, die Blüthen ringsum einschliessende Kästen bilden. In letzteren nimmt dann das Fett bei gewöhnlicher Temperatur das Parfüm der angewendeten Blüthen auf, namentlich wenn die Blütheneinlage häufig erneuert wird.

Nach letzteren Methoden gewinnt man die Parfüms der Veilchen, Hyacinthen, der Reseda, des Jasmins etc.

Um aus diesen Fettauszügen die sogenannten „Extraits“ darzustellen, werden dieselben in kupfernen, mit Rührwerk versehenen Trommeln mit

Alkohol extrahirt. Der Alkohol nimmt hierbei fast gar nichts von dem Fett, wohl aber den grössten Theil der Riechstoffe auf.

Zur Gewinnung von sehr feinen Parfüms ist auch die Extraction der betreffenden Pflanzentheile mit Methyl- und Aethylchlorid oder mit anderen, leicht flüchtigen Stoffen, sowie die Benutzung von Vacuumapparaten empfohlen worden.

Patentirte oder terpenfreie ätherische Oele nennt H. Haensel in Pirna die unter Anwendung besonderer, nicht näher bekannter Apparate von Terpenen mehr oder minder befreiten ätherischen Oele. Die von Haensel dargestellten „terpenfreien ätherischen Oele" zeigen einen intensiveren, angenehmeren Geruch und Geschmack, als die gewöhnlichen ätherischen Oele. Sie besitzen ein höheres specifisches Gewicht, sowie eine grössere Löslichkeit in verdünntem Alkohol und auch in Wasser, als die entsprechenden terpenhaltigen Oele.

Das bei der Darstellung der ätherischen Oele durch Destillation mit Wasserdämpfen resultirende wässerige Destillat enthält bisweilen kleine Mengen von freien Fettsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, bisweilen auch geringe Mengen von Methyl- und Aethylalkohol, vermuthlich Zersetzungsproducte von zusammengesetzten, in den betreffenden Pflanzen vorkommenden Aethern.

Eigenschaften. Die ätherischen Oele bilden bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, deren Geruch und Geschmack dem Aroma der Pflanzentheile entspricht, aus denen sie dargestellt sind. Bei starker Abkühlung, bisweilen auch schon bei langer Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur, scheiden verschiedene ätherische Oele (die sauerstoffhaltigen) feste krystallinische Stoffe — Stearoptene oder Campher — ab, während ein anderer Theil derselben dabei flüssig bleibt — das Eleopten —. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gehen sie ohne merkliche Zersetzung über, bei der directen Destillation erleiden einige sauerstofffreie ätherische Oele eine theilweise Polymerisation. Die Consistenz derselben ist eine sehr verschiedene; während einige dünnflüssig und leicht beweglich sind (Terpentinöl, Citronenöl etc.), zeichnen sich andere durch eine gewisse Dickflüssigkeit aus (Copaivaöl, Cubebenöl etc.).

Das specifische Gewicht der zahlreichen Oele der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ ist niedriger als das des Wassers (0,85 bis 0,95), wogegen das specifische Gewicht der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sich dem des Wassers nähert, in einigen Fällen sogar noch höher als letzteres ist (Nelken-, Zimmt-, Petersilien-, Senf-, Bittermandelöl etc.). Auch der Siedepunkt liegt bei den sauerstoffhaltigen ätherischen Oelen beträchtlich höher als bei den sauerstofffreien.

Die Mehrzahl der ätherischen Oele ist ungefärbt; bei längerer Aufbewahrung nehmen sie jedoch eine gelbliche bis braune Farbe an. Einzelne grün gefärbte Oele, z. B. Bergamottöl, verdanken ihre Färbung einer geringen Beimengung von Chlorophyll, die blau gefärbten, z. B. die Oele von *Matricaria Chamomilla*, *Artemisia Absynthium*, *Achillea millefolium*, *Anthemis nobilis* etc., dem Gehalt eines mit Wahrscheinlichkeit der

Formel $(C^{10}H^{16}O)^n$ entsprechenden Terpenabkömmlings. Diese als Azulen bezeichnete, sehr unbeständige Verbindung scheint in den betreffenden Pflanzen nicht präexistirend vorhanden zu sein, sondern bei der Destillation derselben mit Wasserdämpfen erst gebildet zu werden. Die Azulene verschiedenen Ursprungs stehen nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten zu einander in naher Beziehung. Gelb gefärbt ist das Curcumaöl. Nur wenige ätherische Oele zeigen Fluorescenz, wie z. B. das römische Kümmelöl, das Nigellaöl, das Salbeiöl, das Neroliöl.

Im frisch bereiteten Zustand ist die Reaction der ätherischen Oele, mit wenigen Ausnahmen, eine neutrale; bei längerer Aufbewahrung nehmen sie jedoch theilweise saure Reaction an. Die sauerstofffreien ätherischen Oele besitzen meist Rotationsvermögen, und zwar lenken sie die Polarisationsebene bald nach links, bald nach rechts ab. Einzelne derselben sind sogar in einer links- und in einer rechtsdrehenden Modification bekannt (Terpentin-, Citronenöl etc.). Die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele zeigen nur ein schwaches Rotationsvermögen; viele ihrer sauerstoffhaltigen Bestandtheile sind sogar ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Lichtbrechungsvermögen ist bei vielen ätherischen Oelen in hohem Maasse vorhanden.

In Wasser lösen sich die ätherischen Oele nur wenig auf, obschon das damit geschüttelte Wasser Geruch und Geschmack davon annimmt. Umgekehrt sind auch die ätherischen Oele im Stande, eine kleine Menge Wasser aufzulösen. Das Lösungsvermögen des Alkohols vermindert sich mit dem Wassergehalt, so dass schon in Alkohol von 90 bis 91 Proc. manche der sauerstofffreien ätherischen Oele nur wenig löslich sind. In Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, fetten Oelen und meist auch in Schwefelkohlenstoff lösen sie sich leicht auf. Auf Papier getropft, rufen sie vorübergehend einen durchscheinenden Fleck hervor.

Bei der verschiedenartigen Zusammensetzung, welche die ätherischen Oele besitzen, ist naturgemäss auch ihr Verhalten gegen Agentien ein sehr verschiedenes. Es soll letzteres daher im Wesentlichen bei der Einzelbesprechung der verschiedenen Gruppen, bezüglich deren hauptsächlichsten Vertretern erörtert werden.

Durch Einwirkung von Luft und Licht erleiden die ätherischen Oele nach kürzerer oder längerer Zeit eine Veränderung, welche man als Verharzung bezeichnet. Sie nehmen hierbei allmälig gelbe bis braune Farbe, saure Reaction und dickflüssige Beschaffenheit an und verwandeln sich schliesslich in eine zähe, beinahe feste, harzartige Masse. Durch die Verharzung erleidet der Geruch und der Geschmack der ätherischen Oele eine Veränderung, das specifische Gewicht und der Siedepunkt eine Erhöhung und die Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten eine Verminderung. Ueber die Eigenschaft der ätherischen Oele, als Ozonträger zu wirken, siehe I. anorgan. Theil, S. 120.

Die quantitative Bestimmung des ätherischen Oelgehalts der Pflanzentheile kann nur mit annähernder Genauigkeit ausgeführt werden, da es, namentlich im Kleinen, schwierig ist, die gesammte Menge des vorhandenen ätherischen Oels ohne Verlust zu gewinnen. Die Ausbeuten an ätherischem Oel sind daher je nach dem angewendeten Verfahren verschiedene; die vollkommenen Einrichtungen des Grossbetriebes liefern grössere Mengen von ätherischem Oel, als dies im Kleinbetrieb der Fall ist. Aehnliche Unterschiede wie in der Quantität, walten nicht selten auch in der Qualität der ätherischen Oele ob, da bei dem Grossbetrieb die schwerer flüchtigen Antheile derselben vollständiger aus den betreffenden Pflanzentheilen isolirt werden, als dies bei dem Kleinbetrieb möglich ist.

Um das ätherische Oel in Pflanzentheilen annähernd zu bestimmen, extrahire man 10 g oder mehr einer fein gepulverten Durchschnittsprobe im Soxhlet'schen Extractionsapparat (siehe Milch) mehrere Stunden lang mit leicht flüchtigem Petroleumäther, verjage dann den Petroleumäther bei möglichst niedriger Temperatur und wäge den Rückstand nach dem Erkalten des Extractionskölbchens im Exsiccator (I). Hierauf verschliesse man das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, bringe die eine Oeffnung desselben durch ein Glasrohr mit einem kleinen Liebig'schen Kühler in Verbindung und leite durch die andere Oeffnung Wasserdämpfe, die in einem anderen Kolben entwickelt werden, so lange auf den Boden des Extractionskölbchens, als noch ätherisches Oel hiermit übergeht. Der im Kölbchen verbleibende Destillationsrückstand werde sodann zur Trockne gebracht, bei 100° C. getrocknet und nach dem Erkalten gewogen (II). Die Differenz zwischen den Wägungen I und II ergiebt dann annähernd die Menge des vorhanden gewesenen ätherischen Oels. Zur Controle sättige man das auf diese Weise erhaltene wässerige Destillat mit Kochsalz, schüttle es hierauf wiederholt mit Aether aus, lasse die getrennten Aetherauszüge in einem gewogenen Kölbchen verdunsten, trockne den Verdunstungsrückstand im Exsiccator und wäge denselben.

Prüfung. Der hohe Preis, welchen viele ätherischen Oele besitzen, giebt nicht selten Anlass zur Fälschung derselben. Der Nachweis derartiger Verfälschungen ist in vielen Fällen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da einestheils die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele aus Gemengen verschiedener Stoffe besteht, und anderentheils die Eigenschaften derselben durch die Art der Gewinnung, durch das Alter, die Art der Aufbewahrung, die Beschaffenheit der angewendeten Vegetabilien etc. mancherlei Veränderungen erleiden. In Anbetracht dieser Unsicherheit in der Prüfung der ätherischen Oele dürfte es sich empfehlen, dieselben entweder selbst zu bereiten, oder, wo letzteres nicht angeht, sie aus notorisch zuverlässigen Quellen zu beziehen. Handelt es sich jedoch um die Prüfung oder Beurtheilung derselben, so ist es dringend zu empfehlen, hierbei ein notorisch ächtes oder als brauchbar anerkanntes Oel als Vergleichsobject zu Grunde zu legen. Der Geruch, der Geschmack, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol werden unter obigen Bedingungen noch die meisten Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Brauchbarkeit liefern. Die Bestimmung des Siedepunkts ist in den meisten Fällen für die Prüfung der ätherischen Oele von nur sehr geringem Werth. Auch das optische Drehungsvermögen der ätherischen Oele ist kein constantes, indem es sowohl durch das Alter derselben, als auch durch die Gewinnungsweise und Beschaffenheit der zur Darstellung verwendeten Pflanzentheile mehr oder minder beeinflusst wird. Aehnliches gilt von dem Lichtbrechungsvermögen und zum Theil auch von dem specifischen Gewicht.

Zur Verfälschung der ätherischen Oele finden fette Oele, Alkohol, Chloroform und Wasser nur selten Verwendung. In den meisten Fällen handelt es sich um einen Zusatz von möglichst geruchlosem Terpentinöl, von Krummholzöl (*Oleum templinum*), von Sassafrasöl, Eucalyptusöl und von anderen billigen Oelsorten.

Fettes Oel. Ein Zusatz von fettem Oel hebt die klare Löslichkeit der zu prüfenden ätherischen Oele in Alkohol von 90 bis 91 Proc. auf. Bringt man ferner einen Tropfen davon auf weisses Papier, so verbleibt bei Anwesenheit von fettem Oel nach gelindem Erhitzen ein gleichmässig durchscheinender Fettfleck. Bei älteren, stark verharzten und gefärbten Oelen verbleiben bisweilen die Ränder des verdunsteten Tropfens durchscheinend. In zweifelhaften Fällen erhitze man eine kleine Menge von dem zu prüfenden Oel, nach Zusatz von etwas Wasser, so lange auf einem Uhrglas, bis der Geruch gänzlich verschwunden ist. Fettes Oel bleibt hierbei als schmierige, in Alkohol von 90 bis 91 Proc. unlösliche Masse zurück, welche bei stärkerem Erhitzen den Geruch nach Acroleïn entwickelt. Vorhandenes Harz erstarrt nach dem Erkalten und löst sich in Alkohol klar auf.

Alkohol. Ein grösserer Zusatz von Alkohol beeinflusst einestheils das specifische Gewicht, anderentheils die Löslichkeit der ätherischen Oele in fettem Oel. Unterwirft man ferner ein nicht zu kleines Quantum des zu prüfenden ätherischen Oels im Wasserbad der Destillation, so geht der vorhandene Alkohol über und kann alsdann leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden. Auch beim Schütteln des betreffenden Oels mit einem gleichen Volumen Wasser in einem graduirten Glasrohr lässt sich durch die eintretende Volumverminderung des ersteren die Anwesenheit des Alkohols darthun. Der Nachweis des Alkohols durch Eintragen von Fuchsin (Rothfärbung des Oels) und durch Zusatz von trockenem Tannin (Zusammenkleben desselben zu einer schmierigen Masse) giebt bisweilen zu Täuschungen Veranlassung.

Sicher kann die Gegenwart von Alkohol durch Fuchsin in der Weise dargethan werden, dass man etwa 5 ccm des zu prüfenden ätherischen Oels in ein trockenes Reagensglas bringt, letzteres mit einem Bäuschchen Watte, an dessen Unterseite ein Körnchen Fuchsin eingehüllt ist, verschliesst und dann das Oel einige Zeit auf etwa 90° C. erwärmt. Die entweichenden Alkoholdämpfe werden alsdann das Fuchsin theilweise lösen und in Folge dessen eine Rothfärbung der Watte veranlassen.

Chloroform kann in dem ätherischen Oel leicht in der auf S. 144 u. f. angegebenen Weise erkannt werden.

Wasser. Ein ungehöriger Wassergehalt macht sich in den ätherischen Oelen einestheils beim Vermischen derselben mit Petroleumäther oder trockenem Schwefelkohlenstoff (Trübung oder Abscheidung von Wassertröpfchen), anderentheils beim Zufügen von etwas geschmolzenem Chlorcalcium (allmäliges Zerfliessen desselben) bemerkbar.

Terpentinöl und andere billige Oele lassen sich in den ätherischen Oelen nur schwierig mit Sicherheit nachweisen. In vielen Fällen wird durch einen beträchtlicheren Zusatz derartiger Oele der Geruch und Geschmack, sowie das specifische Gewicht, der Drehungswinkel des polarisirten Lichtstrahls und die Löslichkeit in Alkohol von 90 bis 91 Proc. wesentlich beeinflusst. Schüttelt man ferner etwas von dem zu prüfenden Oele mit einer grösseren Menge Wasser und filtrirt nach einiger Zeit die erzielte Lösung durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, so resultirt eine Flüssigkeit, welche, namentlich

nach mehrtägigem Stehen, die Anwesenheit fremdartiger Beimengungen (Terpentinöl etc.) meist durch den Geruch und den Geschmack erkennen lässt. Letzteres ist gewöhnlich auch der Fall, wenn man etwas von dem betreffenden Oel mit der 50- bis 60fachen Menge Zucker verreibt und den so bereiteten Oelzucker einige Tage lang in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrt. Als Vergleichsmaterial wähle man für letztere Prüfungen ein notorisch ächtes, oder ein als brauchbar erkanntes ätherisches Oel.

Wie bereits erwähnt, ist ein Zusatz von Terpentinöl auch von einem gewissen Einfluss auf das optische Drehungsvermögen der ätherischen Oele. Da jedoch das Drehungsvermögen der meisten Oele ein sehr schwankendes ist, beeinflusst von den in wechselnden Verhältnissen, oft in entgegengesetzter Richtung drehenden Einzelbestandtheilen derselben, so kann auch nur in seltenen Fällen ein Zusatz von Terpentinöl durch eine Bestimmung der Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls direct mit Sicherheit nachgewiesen werden. Eine derartige Prüfung wird noch durch den Umstand erschwert, dass ein und dieselbe Pflanze in verschiedenen Wachsthumsstadien Oele von verschiedenem Drehungsvermögen liefert. Auch die Wachsthumsverhältnisse der Pflanze, die Art der Gewinnung des darin enthaltenen ätherischen Oels und vor allen Dingen das Alter desselben, ist von wesentlichem Einfluss auf seine optischen Eigenschaften. Bei den im normalen Zustand optisch inactiven Oelen (Senföl, Bittermandelöl), sowie bei denen, welche nur ein sehr schwaches Drehungsvermögen besitzen (Anisöl, Gaultheriaöl, Zimmtöl, Nelkenöl, Rosenöl etc.), kann allerdings aus dem Vorhandensein einer stärkeren Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls unter Umständen auf einen Zusatz von Terpentinöl oder von einem anderen terpenreichen Oel geschlossen werden. Immerhin ist jedoch auch hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass dem Terpentinöl etc. durch geeignete Manipulationen das Drehungsvermögen benommen, ja auch durch entsprechendes Mischen von Rechts- und Links-Terpentinöl ein optisch inactives Oel dargestellt werden kann.

Die von Heppe angegebene Reaction auf Terpentinöl und sauerstofffreie ätherische Oele überhaupt, mittelst Nitroprussidkupfer ist ohne praktische Bedeutung, da alle sauerstoffhaltigen Oele auch im normalen Zustand grössere oder kleinere Mengen von sauerstofffreien Bestandtheilen enthalten. Das Gleiche gilt für das Verhalten gegen Kupferbutyrat, welches durch Terpentinöl, beim Erhitzen auf 170 bis 180° C., zu Kupferoxydul reducirt werden soll. In manchen Fällen können zur Charakterisirung der Reinheit der ätherischen Oele, unter Anwendung entsprechender authentischer Vergleichsobjecte, auch die Färbungen dienen, welche auf Zusatz von Jod eintreten oder welche concentrirte Mineralsäuren (besonders Schwefelsäure oder Salzsäure) in denselben oder in ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff hervorrufen.

Nach ihrer Elementarzusammensetzung lassen sich die ätherischen Oele eintheilen in 1. sauerstofffreie, bezüglich sauerstoffarme (terpenreiche) Oele, 2. sauerstoffreiche (terpenarme) Oele, 3. stickstoffhaltige Oele und 4. schwefelhaltige Oele.

Terpene (Camphene, Terpadiene).

Als Terpene oder Camphene bezeichnet man eine Anzahl ätherischer Oele, deren Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^5H^8)^n$ entspricht. Obschon die Terpene in chemischer Beziehung unter einander

vielfache Aehnlichkeit zeigen, so unterscheiden sie sich doch, trotz ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung, sehr wesentlich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Letztere Verschiedenheiten treten besonders hervor in dem Geruch, in dem Geschmack, in den Siedepunkten, in den specifischen Gewichten und in dem optischen Drehungsvermögen. Chemische Verschiedenheiten machen sich besonders in dem Verhalten der Terpene gegen Brom, Halogenwasserstoff, Nitrosylchlorid, salpetrige Säure etc. (s. unten) bemerkbar. Die Ursache dieser von einander abweichenden Eigenschaften ist bei einzelnen Terpenen auf eine verschiedene Moleculargrösse, bei anderen, in ihrer Moleculargrösse der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechenden zum Theil auf Structurisomerie, zum Theil auf physikalische Isomerie zurückzuführen (s. unten). Die grosse Mehrzahl der natürlich vorkommenden Terpene ist optisch activ, und zwar lenken sie den polarisirten Lichtstrahl in verschiedener Stärke, theils nach rechts, theils nach links ab.

Alle Terpene besitzen die Fähigkeit, unter geeigneten Bedingungen zu phosphoresciren. Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile der ätherischen Oele, die Stearoptene, zeigen diese Eigenthümlichkeit nicht. Einige Terpene, besonders die höher siedenden, leuchten schwach, wenn ihre Dämpfe mit der Luft zusammentreffen. Sie leuchten stärker und länger, wenn sie mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und dabei stark geschüttelt werden. Das Leuchten tritt auch ein, wenn die erwärmten Terpene mit trockenem Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum- und Magnesiumhydroxyd versetzt werden. Die Leuchtkraft der Terpene nimmt hierbei jedoch rasch ab. Die Phosphorescenz der Terpene hängt vielleicht mit ihrer Fähigkeit, Ozon zu bilden, zusammen.

Nach den Untersuchungen von Wallach, Tilden, Brühl, Baeyer und Anderen lassen sich die Terpene nach ihrer Zusammensetzung, ihrem Siedepunkt, ihrem Verhalten gegen Halogenwasserstoff, Brom, Nitrosylchlorid etc. in folgende Gruppen eintheilen:

A. Hemiterpene oder Pentene: C^5H^8.

Zu dieser Gruppe zählt das Valerylen und Isopren (siehe S. 132), welche durch Polymerisation in Terpene übergehen.

B. Eigentliche Terpene: $C^{10}H^{16}$.

Die eigentlichen Terpene bilden, mit Ausnahme des Camphens, bei gewöhnlicher Temperatur farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, deren Siedepunkt zwischen 160 und 190° C. und deren specifisches Gewicht zwischen 0,85 und 0,86 bei 15° C. schwankt. Durch wiederholte directe Destillation oder durch Schütteln mit wenig concentrirter Schwefelsäure scheinen sie alle in denselben optisch inactiven Kohlenwasserstoff, $C^{10}H^{16}$, das Tereben, überzugehen.

In chemischer Beziehung stehen die eigentlichen Terpene in naher Beziehung zum Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, in welches sie sämmtlich durch Entziehung zweier Atome Wasserstoff verwandelt werden können.

Letztere Umwandlung vollzieht sich mit grosser Lebhaftigkeit — Fulmination —, wenn sie in der Kälte oder bei mässiger Wärme mit Jod zusammengebracht werden:

$$C^{10}H^{16} + 2J = 2HJ + C^{10}H^{14}.$$

Eine directe Rückverwandlung von Para-Cymol in ein Terpen ist bisher nicht gelungen. Dagegen lassen sich Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und Licareol: $C^{10}H^{17}.OH$, ungesättigte Alkohole mit offener Kohlenstoffkette, durch Behandlung mit wasserentziehenden Agentien in Terpene überführen. Linalool (s. dort) liefert hierbei Dipenten und Terpinen, Licareol (s. dort), Limonen und Dipenten. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefern die Terpene, neben verschiedenen anderen Säuren, Toluylsäure: $C^6H^4(CH^3)—CO.OH$, und Terephtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$.

Die Bildung letzterer beiden Säuren, sowie die leichte Umwandlung in Para-Cymol weist darauf hin, dass die Terpene der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehören, und zwar in naher Beziehung zum Para-Cymol stehen. Die eigentlichen Terpene der Formel $C^{10}H^{16}$ dürften zumeist als Dihydrüre dieser Verbindung (siehe unten) aufzufassen sein:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases} \qquad\qquad C^6H^6\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$$

Para-Cymol — Terpen.

Ein auf synthetischem Wege dargestelltes, bei 174° C. siedendes Dihydro-Paracymol stimmt in der That in seinen Eigenschaften mit denen der Terpene überein.

Zur Synthese dieses Dihydro-Paracymols, wird Succinylbernsteinsäureäther: $C^6H^6O^2(CO.OC^2H^5)^2$ oder

$$\begin{array}{l}CH^2—CO—CH—CO.OC^2H^5\\ \;| \qquad\qquad\quad\; |\\ CH—CO—CH^2\\ \;|\\ CO.OC^2H^5\end{array}$$

(siehe S. 943), zunächst durch successive Einwirkung von Natrium, C^3H^7J und CH^3J in Methyl-Isopropyl-Succinylbernsteinsäureäther verwandelt, letzterer alsdann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Keton $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CO)^2$ übergeführt, dieses durch Natriumamalgam zu $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CH.OH)^2$ reducirt und aus letzterer Verbindung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure das Bromid $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CH.Br)^2$ dargestellt. Wird letzteres schliesslich mit Chinolin gekocht, so resultirt Dihydro-Paracymol: $C^6H^6(CH^3)(C^3H^7)$.

Die eigentlichen Terpene zerfallen in Terpene der 1. Pinen-, 2. Camphen-, 3. Terpinolen-, 4. Sylvestren-, 5. Terpinen-, 6. Phellandren-, 7. Limonen-, 8. Dipenten- und 9. Fenchengruppe.

1. Pinen ist im ätherischen Oel von *Pinus australis*, *P. sylvestris*, *P. maritima*, *Artemisia Absynthium*, *Mentha viridis*, *Thymus vulgaris*, *Pimpinella Anisum*, *Salvia officinalis*, *Apium Petroselinum*, *Myrtus Cheken*, *M. communis*, *Valeriana officin.*, *Myrcia acris*, *Laurus Camphora*, *L. nobilis*, *Citrus Limonum*, *Coriandrum sativum*, *Daucus Carota*, *Myristica moschata*, *Massoya aromatica*, *Iuniperus Sabina*, *I. communis*, *Rosmarinus officinalis*, *Satureja hortensis*, *Lavendula spica*, *Phellan-*

drium aquaticum, *Boswellia Carteri* und vermuthlich in dem ätherischen Oel noch vieler anderer Pflanzen enthalten. Das Pinen kommt in einer rechts- und in einer linksdrehenden Modification vor. Es siedet bei 160° C., vereinigt sich mit 1 Mol. HCl zu einer bei 125° C. schmelzenden, bei 207 bis 208° siedenden Verbindung: $C^{10}H^{16}.HCl$, und mit 1 Mol. HBr zu $C^{10}H^{16}.HBr$, Schmelzpunkt 90° C., Verbindungen, welche je nach der Natur des angewendeten Pinens rechts- oder linksdrehend sind. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Pinen die zähflüssige Pinonsäure: $C^{10}H^{16}O^3$, eine Ketonsäure. Das Nitrosopinen: $C^{10}H^{15}.NO$, schmilzt bei 124° C.; das Pinennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, bei 103° C. (vergl. S. 1095). Mit Wasser verbindet sich das Pinen zu Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, mit Brom liefert es ein flüssiges Additionsproduct: $C^{10}H^{16}Br^2$. Specif. Gewicht 0,860 bei 15° C.

Durch Erhitzen auf 250 bis 270° C. geht das Pinen in Dipenten über. Die gleiche Umwandlung erfolgt durch Säuren, daher liefern manche Pinen enthaltende Oele, entsprechend den Dipenten enthaltenden, auch mit HCl ein Dihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$.

2. Camphen findet sich in dem ätherischen Oel von *Pinus sibirica*, im Citronellöl, Ingweröl, Campheröl und Kessoöl. Es entsteht aus dem Hydrochlorid des Pinens: $C^{10}H^{16}.HCl$, oder aus dem Bornylchlorid: $C^{10}H^{16}.HCl$ (s. dort), durch Entziehung von HCl. Es geschieht dies durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° C., oder durch Kochen mit Anilin.

Das Camphen ist ein fester, gegen 50° C. schmelzender, gegen 160° C. siedender Körper, der je nach der Natur des Ausgangsmaterials rechtsdrehend, linksdrehend oder optisch inactiv ist. Es verbindet sich nur mit 1 Mol. HCl zu einem bei 145 bis 147° C. schmelzenden, leicht zersetzbaren, festen Producte. Brom liefert kein Additionsproduct, sondern ein Substitutionsproduct $C^{10}H^{15}Br$. Nitrosoderivate des Camphens sind nicht bekannt. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert das Camphen Camphor: $C^{10}H^{16}O$, der je nach der Natur des Ausgangsmaterials rechtsdrehend, linksdrehend oder optisch inactiv ist. Kaliumpermanganat führt in einprocentiger Lösung das Camphen in das Camphenglycol: $C^{10}H^{16}(OH)^2$, über; prismatische, bei 192° C. schmelzende, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Chromoxychlorid: CrO^2Cl^2, erzeugt Camphenaldehyd: $C^{10}H^{14}O$, als eine mit Wasserdämpfen flüchtige, campherartig riechende, bei 67° C. schmelzende Masse. Durch weitere Oxydation geht der Camphenaldehyd in die bei 65° C. schmelzende Camphensäure: $C^{10}H^{14}O^2$, über.

3. Terpinolen. Terpinolen ist bisher nur künstlich durch Kochen von Terpinhydrat, Terpineol und besonders von Cineol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 2 Vol. H^2O), sowie durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Pinen dargestellt. Das Terpinolen siedet bei 185 bis 190° C. Es liefert mit 2 Mol. Halogenwasserstoff Verbindungen, die wahrscheinlich mit denen des Dipentens identisch sind. Brom erzeugt ein krystallisirtes, bei 116° C. schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$.

4. Sylvestren findet sich im schwedischen und im russischen Terpentinöl, sowie im Kiefernadelöl und Latschenkieferöl. Es siedet bei 175 bis 178° C., verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zur $C^{10}H^{16}.2HCl$ vom Schmelzpunkt 72° C., $C^{10}H^{16}.2HBr$ vom Schmelzpunkt 72° und $C^{10}H^{16}.2HJ$ vom Schmelzpunkt 66° C. Brom erzeugt ein festes, bei 135° C. schmelzendes Additionsproduct: $C^{10}H^{16}Br^4$. Das Sylvestrennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, schmilzt bei 106 bis 107° C. Die Lösung des Sylvestrens in Essigsäureanhydrid wird durch Zusatz eines Tropfens concentirter Schwefelsäure oder

rauchender Salpetersäure intensiv blau gefärbt. Specif. Gewicht 0,848 bei 20° C. Rechtsdrehend.

5. Terpinen kommt im Cardamomenöl und Campheröl vor. Künstlich wird es durch Schütteln von Terpentinöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure (70 ccm H^2SO^4 zu 2 Liter Terpentinöl), sowie durch Kochen von Terpin, Dipenten und Phellandren mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das Terpinen ist eine sehr beständige, bei 179 bis 182° C. siedende Flüssigkeit, die mit Brom, HCl, HBr und HJ nur flüssige Verbindungen liefert. Verbindet sich mit N^2O^3 zu einem krystallisirbaren, bei 155° C. schmelzenden Terpinennitrit: $C^{10}H^{16}<^{NO}_{O.NO}$. Zur Gewinnung letzterer Verbindung trägt man allmälig eine concentrirte Lösung von 125 g $NaNO^2$ in ein Gemisch von 250 g rohen Terpinens, 110 g Eisessig und 440 g Wasser und lässt zwei Tage lang stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem Abpressen durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zu reinigen. Specif. Gewicht 0,855 bei 15° C.

6. Phellandren kommt in einer rechtsdrehenden Modification neben Anethol im Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*), sowie in dem ätherischen Oel des Wasserfenchels (von *Phellandrium aquaticum*), der Angelicawurzel und der Angelicafrüchte, in einer linksdrehenden Modification im Oel von *Eucalyptus amygdalina*, im Fichtennadelöl, im Latschenkieferöl und im Elemiöl (neben Rechts-Phellandren) vor. Auch im Pfefferöl, Ingweröl, Curcumaöl, Campheröl, Andropogonöl etc. ist Phellandren enthalten. Es siedet gegen 170° C. Mit Brom verbindet es sich nicht direct, auch mit HCl, HBr und HJ liefert es keine krystallisirbaren Verbindungen. Giebt mit N^2O^3 ein bei 103° C. schmelzendes Phellandrennitrit: $C^{10}H^{16}.N^2O^3$. Specif. Gewicht 0,850 bei 15° C.

7. Limonen (Citren, Hesperiden, Carven) findet sich in rechtsdrehender Modification im Citronen-, Bergamott-, Orangeschalen-, Orangeblüthenöl, im Sellerieöl, im Kümmelöl, im Dillöl, im Erigeronöl, im Hollunderblüthenöl, im Muscatnussöl, in linksdrehender Modification im Fichtennadelöl und im Pfefferminzöl. Das Limonen siedet bei 175° C. Es verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu Körpern, welche mit den entsprechenden Verbindungen des Dipentens identisch sind. Mit Brom liefert es ein bei 104 bis 105° C. schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$, dagegen verbindet es sich nicht mit Wasser zu einem Hydrat. Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid: NOCl, auf eine Lösung von Limonen in Chloroform bei —10° entsteht Limonennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, welches bei 103° C. schmilzt. Rechts-Limonen liefert hierbei ein rechtsdrehendes, Links-Limonen ein linksdrehendes Nitrosylchlorid. Durch Kochen mit Alkohol oder mit alkoholischer Kalilauge wird letztere Verbindung in das bei 72° C. schmelzende Nitrosolimonen: $C^{10}H^{15}.NO$, Nitrosohesperiden, verwandelt, und zwar geht hierbei Links-Nitrosylchlorid in Rechts-Nitrosolimonen, Rechts-Nitrosylchlorid in Links-Nitrosolimonen über. Erstere Verbindung ist chemisch identisch mit dem aus gewöhnlichem rechtsdrehenden Carvol und Hydroxylamin entstehenden Carvoxim: $C^{10}H^{14}:N.OH$, letztere ist damit physikalisch isomer (s. S. 935). Durch Oxydation mit einprocentiger Kaliumpermanganatlösung geht Limonen in Limonerythrit: $C^{10}H^{16}(OH)^4$, über; farblose, bei 192° C. schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Specif. Gewicht 0,846 bei 20° C.

8. Dipenten (inactives Limonen, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Diisopren, Isoterebenten) findet sich im Campheröl, in dem schwedischen und russischen

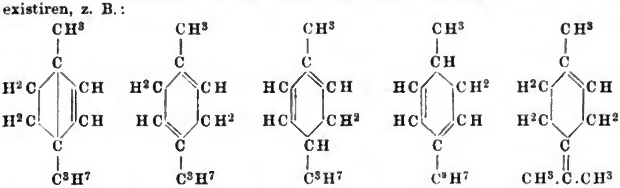
Terpentinöl, im Fichtennadelöl, Elemiöl, Weihrauchöl, Bergamottöl, Cubebenöl, Fenchelöl, Massoyrindenöl, Saturejaöl, Thymianöl, Wurmsamenöl, Bayöl, Cascarillöl, in den Destillationsproducten des Kautschuks und der Guttapercha. Das Dipenten entsteht durch Zusammenbringen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Limonen; durch Erhitzen von Terpentinöl auf 300° C. (Isoterebenten) oder von Limonen, Pinen oder Camphen auf 260° C.; durch Behandeln von Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure; aus Terpinhydrat, Terpineol und Cineol (aus *Oleum cinae*) durch Entziehung von Wasser; durch Kochen von Limonen- oder Dipentendihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$ mit Anilin oder mit Natriumacetat und Essigsäure; etc.

Das Dipenten bildet eine citronenölartig riechende, optisch inactive, bei 175 bis 176° C. siedende Flüssigkeit. Das Dipenten verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu $C^{10}H^{16}.2HCl$, Schmelzpunkt 50° C.; $C^{10}H^{16}.2HBr$, Schmelzpunkt 64° C.; $C^{10}H^{16}.2HJ$, Schmelzpunkt 78° C. Mit Brom liefert es ein bei 125° C. schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$. Nitrosylchlorid erzeugt ein bei 101 bis 102° C. schmelzendes Dipentennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, welches durch alkoholische Kalilauge in ein bei 93° C. schmelzendes Nitrosodipenten: $C^{10}H^{15}.NO$ (inactives Carvoxim), übergeht. Specif. Gewicht 0,845 bei 20° C.

9. Fenchen ist bisher nur künstlich durch Erhitzen gleicher Theile Anilin und Fenchylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$ (s. Fenchelöl), erhalten worden. Farblose, optisch inactive, bei 158 bis 160° C. siedende Flüssigkeit, welche dem Camphen ähnlich riecht, jedoch bei niederer Temperatur nicht fest wird. Mit Brom verbindet es sich zu einem flüssigen Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$. Von den anderen Terpenen unterscheidet sich das Fenchen durch seine Beständigkeit gegen concentrirte Schwefelsäure, welche erst beim Erwärmen darauf einwirkt. Kaliumpermanganat führt es in die einbasische, bei 137 bis 138° schmelzende Fenchensäure: $C^{10}H^{16}O^3$, über.

Von den vorstehenden Terpengruppen scheinen nach ihrem Verhalten gegen Brom und Halogenwasserstoff Pinen, Fenchen und Camphen nur eine, Dipenten, Limonen, Terpinolen und Sylvestren dagegen zwei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen (Aethylenbindungen) zu enthalten. Keine derselben enthält jedoch drei doppelte Bindungen.

Die Terpene, für welche nur eine Aethylenbindung anzunehmen ist, enthalten vielleicht ausserdem, wenigstens zum Theil, noch eine diagonale (I) Bindung (Para-Bindung). Terpene mit zwei Aethylenbindungen können je nach dem relativen Ort, an dem sich diese Bindungen befinden, in mehreren Isomeren existiren, z. B.:



I. II. III. IV. V.

Formel I. scheint dem Camphen, Formel II. dem Limonen, Formel III. dem Terpinen, Formel IV. dem synthetischen Terpen, Formel V. dem Terpinolen zuzukommen.

Uebersicht über das Verhalten der Terpene.

	Pinen	Camphen	Terpinolen	Sylvestren	Terpinen	Phellandren	Limonen	Dipenten	Fenchen
$C^{10}H^{16}$ Siedepunkt	160° C.	160° C.	185—190° C.	175—178° C.	179—182° C.	170° C.	175° C.	175—176° C.	158—160° C.
$C^{10}H^{16}$ Schmelzpunkt	—	50° C.	—	—	—	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}.HCl$ Schmelzp.	125° C.	145—147° C.	—	—	flüssig	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}.HBr$ Schmelzp.	90° C.	zersetzlich	—	—	flüssig	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}.2HCl$ Schmelzp.	—	—	*)	72° C.	—	—	**)	50° C.	—
$C^{10}H^{16}.2HBr$ Schmelzp.	—	—	*)	72° C.	—	—	**)	64° C.	—
$C^{10}H^{16}.2HJ$ Schmelzp.	—	—	*)	66° C.	—	—	**)	78° C.	—
$C^{10}H^{16}.Br^4$ Schmelzp.	flüssig	$C^{10}H^{15}Br$	116° C.	135° C.	flüssig	—	104—105° C.	125° C.	$C^{10}H^{16}Br^2$
$C^{10}H^{16}.N^2O^3$ Schmelzp.	—	—	—	—	155° C.	103° C.	—	—	—
$C^{10}H^{16}.NOCl$ Schmelzp.	103° C.	—	—	106—107° C.	—	—	103° C.	101—102° C.	—
$C^{10}H^{15}.NO$ Schmelzp.	129° C.	—	—	ölig	—	—	72° C.	93° C.	—

*) Wahrscheinlich identisch mit den Dipentenverbindungen.

**) Identisch mit den Dipentenverbindungen.

Ausser diesen structurisomeren Terpenen sind, bedingt durch das Vorhandensein der doppelten Bindung (s. S. 57), auch noch zahlreiche stereoisomere Terpene denkbar.

In die vorstehenden neun Gruppen und vielleicht noch einige weitere dürften sich mit der Zeit alle eigentlichen Terpene einreihen lassen (siehe nebenstehende Tabelle).

C. Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$.

Sesquiterpene finden sich in zahlreichen ätherischen Oelen, und zwar in den zwischen 250 und 280° C. siedenden Antheilen.

Die Sesquiterpene zerfallen nach den bisher vorliegenden Untersuchungen in zwei Gruppen, die des Cadinens und die des Caryophyllens. Das Cadinen enthält zwei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen (zwei Aethylenbindungen), das Caryophyllen nur eine.

Das Cadinen: $C^{15}H^{24}$, findet sich im *Oleum Cadinum*, im Cubebenöl, Sabinaöl, Betelöl, Campheröl, Galbanumöl, Asa-foetidaöl, Patschuliöl, Wachholderöl, Cotorindenöl, Weihrauchöl etc. Dasselbe bildet ein dickflüssiges, linksdrehendes, bei 274 bis 275° C. siedendes Liquidum von 0,918 specif. Gewicht bei 20° C. Es verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu krystallisirbaren Producten: $C^{15}H^{24}.2HCl$, Schmelzp. 117 bis 118° C.; $C^{15}H^{24}.2HBr$, Schmelzp. 124 bis 125° C.; $C^{15}H^{24}.2HJ$, Schmelzp. 105 bis 106 C. Löst man Cadinen in überschüssigem Chloroform und setzt dann der Lösung einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so färbt sich beim Schütteln das Chloroform zunächst grün, dann blau und beim Erwärmen roth. Noch schöner tritt die Blaufärbung bei Anwendung von Eisessig an Stelle des Chloroforms auf. Die frisch destillirten Cadinene zeigen diese Reaction weniger gut, als die theilweise verharzten. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (s. Caryophyllen) geht das Cadinen nicht in ein Hydrat $C^{15}H^{26}O$ über, ebensowenig scheint es ein krystallisirbares Nitrosochlorid zu liefern.

Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$, kommt im Nelkenöl und im Copaivabalsamöl vor. Es bildet ein farbloses, bei 258 bis 260° C. siedendes Liquidum von 0,9085 specif. Gewicht bei 15° C. Mit Halogenwasserstoff liefert das Caryophyllen nur flüssige Additionsproducte. Werden 25 g Caryophyllen mit einem Gemisch von 1000 g Eisessig, 20 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser 12 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, so entsteht Caryophyllenhydrat: $C^{15}H^{26}O$ oder $C^{15}H^{25}.OH$; fast geruchlose, farblose, bei 96° C. schmelzende Nadeln. P^2O^5 führt dieses Hydrat in das mit dem Caryophyllen isomere Cloven: $C^{15}H^{24}$, über, welches bei 261 bis 263° C. siedet und bei 18° C. ein specifisches Gewicht von 0,930 besitzt. Nitrosylchlorid verwandelt das Caryophyllen in die Verbindung $C^{15}H^{24}.NOCl$, ein weisses schwer lösliches, bei 160 bis 161° C. schmelzendes Pulver.

D. Diterpene: $C^{20}H^{32}$.

Die Diterpene sieden oberhalb 300° C. Dieselben sind in den hochsiedenden Antheilen einiger ätherischer Oele, sowie in den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums (Colophen) enthalten. Sie entstehen durch Polymerisation der Terpene.

E. Triterpene: $C^{30}H^{48}$, und Tetraterpene: $C^{40}H^{64}$, sind vorläufig wenig bekannt. Zu den Triterpenen gehört vielleicht das α- und das β-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, siehe Elemiharz.

I. Terpenreiche ätherische Oele.

Terpentinöl.

Oleum terebinthinae, Terpentinspiritus.

Mit dem Namen Terpentinöl bezeichnet man einige ätherische Oele von der Formel $C^{10}H^{16}$, welche durch Destillation des Harzsaftes (Terpentins) der den Familien der Abietineen und Cupressineen angehörenden Nadelhölzer gewonnen werden. Dasselbe findet sich in jenen Bäumen in grösserer oder geringerer Menge in besonderen Oel- oder Harzgängen aufgespeichert, aus denen es gemengt mit Harz als sogenannter Terpentin ausfliesst, wenn man die betreffenden Stämme bis in die äusseren Schichten des Holzes ritzt oder anbohrt.

Die grösste Menge des im Handel befindlichen Terpentinöls wird in Nordamerika durch Destillation des Terpentins von *Pinus australis s. P. palustris* und *P. taeda* gewonnen, und zwar wird letzterer zu diesem Zweck in den grösseren Betrieben mit Wasserdampf, in den kleineren Betrieben ohne Zusatz von Wasser, direct in kupfernen Blasen so lange erhitzt, als noch Oel übergeht. Der hierbei verbleibende Destillationsrückstand wird als Colophonium in den Handel gebracht (siehe dort). Sehr beträchtliche Mengen von Terpentinöl werden auch in Westfrankreich durch Destillation des Terpentins von *Pinus pinaster s. maritima*, gewöhnlich unter Mitwirkung von Wasserdampf, welchen man in die geschmolzene Masse eintreten lässt, gewonnen. Beträchtliche Mengen von Terpentinöl werden in Russland, Polen und Schweden aus dem Terpentin von *Pinus silvestris, Picea vulgaris* und *Pinus vulgaris*, in Oesterreich aus dem Terpentin von *Pinus laricio*, sowie in Südtirol (venetianisches Terpentinöl) aus dem Terpentin von *Pinus larix* dargestellt. Das sogenannte englische Terpentinöl wird meist aus amerikanischem Terpentin destillirt; das sogenannte deutsche Terpentinöl (Kienöl) gewöhnlich aus Russland importirt. Die Ausbeute an Terpentinöl schwankt, je nach der angewendeten Terpentinsorte, zwischen 15 und 30 Proc.

Die überwiegende Hauptmenge der Terpentinöle besteht aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C^{10}H^{16}$, denen bisweilen kleine Mengen sauerstoffhaltiger Bestandtheile beigemengt sind. Die aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnenen Terpentinöle zeigen in Folge des wechselnden Gehalts an Kohlenwasserstoffen, die den verschiedenen Terpengruppen angehören, in den specifischen Gewichten (0,855 bis 0,875) und in den Siedepunkten kleine Verschiedenheiten. Grössere Verschiedenheiten treten dagegen in dem Geruch und in dem Rotationsvermögen auf. Während das französische und das venetianische Terpentinöl (aus *Pinus larix* und *P. laricio*) den polarisirten Lichtstrahl mehr oder minder stark nach links ablenken, ist das englische, das russische (deutsche) und amerikanische Terpentinöl rechtsdrehend.

Das französische Terpentinöl und das venetianische Terpentinöl besteht im Wesentlichen aus Links-Pinen, das amerikanische Terpentinöl im Wesentlichen aus Rechts-Pinen, das russische Terpentinöl aus einem Gemisch von Rechts-Pinen, Sylvestren, Dipenten und Cymol; das schwedische Terpentinöl enthält dieselben Bestandtheile wie das russische Terpentinöl.

Um das Terpentinöl von harzartigen Beimengungen und von Spuren Ameisensäure, Essigsäure etc. zu befreien, mischt man es mit der sechsfachen Menge Wasser, sowie mit etwas Kalkmilch, und unterwirft es alsdann der

directen Destillation. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel ist mittelst einer Florentiner Flasche zu sammeln, nach der Klärung zu filtriren und alsdann in wohl verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, aufzubewahren. *Oleum terebinthinae rectificatum* —. Das derartig gereinigte, linksdrehende französische Terpentinöl wird auch als Terebenten, Links-Pinen, das rechtsdrehende amerikanische Terpentinöl auch als Australen, Rechts-Pinen, bezeichnet.

Eigenschaften. Das Terpentinöl ist im frisch rectificirten Zustand eine neutrale, leicht bewegliche, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche gegen 160° C. siedet. Sein specifisches Gewicht schwankt je nach der Sorte bei 15° C. meist zwischen 0,860 und 0,870. Seine Dampfdichte wurde als 4,69 ermittelt. In Wasser ist es kaum löslich; an Alkohol von 90 bis 91 Proc. erfordert es 8 bis 10 Thle. zur vollständigen Lösung. Mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen mischt es sich in jedem Mengenverhältniss. Schwefel, Phosphor, Kautschuk und besonders Harze werden von dem Terpentinöl in reichlicher Menge gelöst. Das Rotationsvermögen ist je nach der Sorte ein verschiedenes (vergl. oben).

Bei längerer Aufbewahrung an der Luft und namentlich am Licht erleidet das Terpentinöl wesentliche Veränderungen, besonders leicht werden das russische und schwedische Terpentinöl verändert. In Folge einer Aufnahme von Sauerstoff färbt es sich allmälig gelblich, verliert seine Dünnflüssigkeit, nimmt saure Reaction und bisweilen auch einen anderen Geruch an. Auch der Siedepunkt, das specifische Gewicht, das Drehungsvermögen, sowie auch die Löslichkeitsverhältnisse erleiden hierbei eine Veränderung. Ein derartig verändertes, verharztes Terpentinöl enthält ausser kleinen Mengen von Ameisensäure und Essigsäure etwas Cymol: $C^{10}H^{14}$, geringe Mengen eines aldehydartigen Körpers und grössere oder geringere Mengen harzartiger Substanzen. Bei der Verharzung absorbirt das Terpentinöl, ebenso wie auch die anderen Terpene, Sauerstoff und ruft alsdann die für das Ozon charakteristischen Erscheinungen hervor, wenn es mit leicht oxydirbaren Körpern in Berührung gebracht wird — ozonisirtes Terpentinöl —.

Schwefelsäure verändert das Terpentinöl je nach der Concentration und je nach den obwaltenden Bedingungen in verschiedener Weise, indem sie die Bildung dickflüssiger, polymerer Terpene: $(C^{10}H^{16})^n$, von optisch inactivem Tereben: $C^{10}H^{16}$, von Dipenten: $C^{10}H^{16}$, von Terpinen: $C^{10}H^{16}$, von Cymol: $C^{10}H^{14}$, von paraffinartigen Körpern etc. veranlasst.

Das Tereben: $C^{10}H^{16}$ (inactives Camphen), bildet im reinen Zustand*) eine optisch inactive, weisse, krystallinische Masse, welche gegen 50° C. schmilzt und gegen 160° C. siedet. Mit trockenem Chlorwasserstoff vereinigt sich das in wenig absolutem Alkohol gelöste Tereben zu einer krystallinischen, bei 145 bis 147° C. schmelzenden Verbindung $C^{10}H^{16} + HCl$, Terebenchlorhydrat, welche durch Sublimation in trockenem Chlorwasserstoffgas in farblose, federartige Krystalle verwandelt werden kann. Dieses Terebenchlorhydrat ist eine sehr unbeständige Verbindung, die langsam schon bei der Aufbewahrung, rascher beim Uebergiessen mit kaltem Wasser oder Erwärmen mit Alkohol in Tereben und Chlorwasserstoff zerfällt. Das Terpinen: $C^{10}H^{16}$ (Terpinylen, Terpylen, Terpilen), ist eine farblose, optisch

*) Das käufliche Tereben bildet in Folge eines Gehalts an anderen Terpenen eine blassgelbliche, schwach thymianartig riechende Flüssigkeit.

inactive, bei 179 bis 182° C. siedende, citronenähnlich riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,855 bei 15° C. (s. auch S. 1088).

Zur Darstellung des Terebens, welches zeitweilig als Wundverbandmittel und zum Ozonisiren der Luft beschränkte Anwendung gefunden hat, fügt man zu 1 Liter französischen Terpentinöls auf einmal 10 ccm englischer Schwefelsäure und schüttelt die Masse tüchtig durch. Ist nach öfterem Durchschütteln die Temperatur der Mischung auf 70° C. gesunken, so fügt man von Neuem 10 ccm Säure zu, schüttelt die Masse häufig um und fügt, sobald die Temperatur wieder auf 70° C. herabgesunken ist, abermals 10 ccm Säure zu. In gleicher Weise sind hierauf der Mischung noch ein viertes und fünftes Mal 10 ccm Schwefelsäure zuzusetzen. Um das Terpentinöl in möglichst innige Berührung mit der Säure zu bringen, ist ein häufiges Umschütteln der auf 120 bis 130° C., wenn nicht noch höher sich von selbst erhitzenden Masse erforderlich. Nach 24stündigem Stehen giesst man das Oel von der Schwefelsäure ab, wäscht es mit etwas Natronlauge und unterwirft es alsdann derartig mit Wasserdämpfen der Destillation, dass man es in einer Retorte erwärmt und hierauf einen kräftigen Dampfstrom so lange hindurchleitet, als noch Rohtereben übergeht. Sollte das auf diese Weise gewonnene Rohtereben noch nicht vollständig optisch inactiv sein, so muss dasselbe von Neuem mit Schwefelsäure geschüttelt (auf 1 Liter Rohtereben 20 ccm Säure) und alsdann abermals, wie oben erörtert, destillirt werden. Aus dem schliesslich gewonnenen optisch inactiven Product ist das Tereben durch oft wiederholte fractionirte Destillation und nöthigenfalls durch starkes Abkühlen der Destillate (behufs Reindarstellung des festen, krystallisirten Terebens) abzuscheiden (Siedepunkt gegen 160° C.). Die über 160° C. siedenden Antheile des Rohterebens bestehen aus einem Gemisch von Tereben (Siedepunkt 160° C.), Terpinen (Siedepunkt 179 bis 182° C.), Dipenten (Siedepunkt 175 bis 176° C.) und Cymol (Siedepunkt 175° C.), sowie einer geringen Menge eines paraffinartigen Kohlenwasserstoffs $C^{10}H^{20}$. Das nach dem Abdestilliren des Rohterebens mittelst eines Dampfstroms zurückbleibende dickflüssige Liquidum, das sogenannte Rohcolophen, enthält zum Theil noch dieselben Verbindungen wie das Rohtereben, gemengt jedoch mit polymeren hochsiedenden Terebenen: $(C^{10}H^{16})^n$ (Ditereben, Tetratereben, Colophen etc.), inactivem Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und anderen nicht näher bekannten Körpern.

Das Tereben (inactive Camphen) wird auch gebildet durch 30stündiges Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem Terpentinöl mit 5 Thln. wasserfreiem Natriumacetat auf 180° C.

Identisch mit dem Tereben (inactivem Camphen) ist anscheinend auch das leicht darstellbare Borneocamphen (siehe dort).

Wird das Terpentinöl mit Schwefelsäure geschüttelt, welche zuvor mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, so findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung statt, sondern erst bei 80° C. wird es unter Bildung von Terpinen und anderen Körpern allmälig seiner optischen Activität beraubt.

Von rauchender und von concentrirter Salpetersäure wird das Terpentinöl mit solcher Heftigkeit angegriffen, dass es sich entzündet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure werden zahlreiche Producte gebildet, wie z. B. Cyanwasserstoff, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Terpenylsäure (s. S. 499), Terebinsäure (s. S. 499), Toluylsäure (s. S. 984), Terephtalsäure (s. S. 987) etc. Die Terpenylsäure wird in besonders reichlicher Menge gebildet,

wenn das Terpentinöl mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen wird (s. S. 499).

Wird Nitrosylchlorid: NOCl, in mit Chloroform verdünntes Terpentinöl (französisches oder amerikanisches) unter Abkühlung eingeleitet, so scheidet sich Terpentinölnitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, Pinennitrosylchlorid, in Krystallen aus. Leichter resultirt diese Verbindung in folgender Weise: 14 ccm Terpentinöl werden mit 20 ccm Amylnitrit und 34 ccm Eisessig gemischt. Je 6 ccm dieser durch eine Kältemischung abgekühlten Mischung werden alsdann allmälig mit 3 ccm einer Mischung gleicher Volumen Eisessig und roher Salzsäure (von 33 Proc.) derartig versetzt, dass man mit jedem neuen Zusatz wartet, bis die auftretende Blaufärbung verschwunden ist. Das ausgeschiedene Krystallpulver ist durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Methylalkohol zu reinigen. Farblose, bei 103° C. schmelzende Kryställchen. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung wird hieraus das aus Alkohol schön krystallisirende, bei 129° C. (130 bis 131° C.) schmelzende Nitrosoterpen: $C^{10}H^{15}.NO$, Nitrosodipenten, gebildet. Durch Erhitzen mit Anilin geht das Pinennitrosylchlorid in inactives Pinen: $C^{10}H^{16}$, über.

Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Terpentinöl (französisches oder amerikanisches) zu den Verbindungen $C^{10}H^{16} + HCl$ und $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Das Chlorhydrat: $C^{10}H^{16} + HCl$ (Terpentinölmonochlorhydrat, Pinenhydrochlorid, salzsaures Terpentinöl, künstlicher Campher), wird gebildet beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in abgekühltes Terpentinöl oder in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. Terpentinöl und 2 Vol. Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Sättigung. Kühlt man alsdann die Masse unter 0° ab, so scheidet sich das feste Chlorhydrat als eine krystallinische Masse aus, welche nach dem Abtropfen und Auspressen durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol oder durch Sublimation leicht gereinigt werden kann. Die von den Krystallen des Terpentinölmonochlorhydrats getrennte Flüssigkeit scheint ebenfalls die Zusammensetzung $C^{10}H^{16} + HCl$ zu besitzen. Das Terpentinölmonochlorhydrat bildet farblose, sublimirbare, nadelförmige Krystalle von campherartigem Geruch. Je nach der Abstammung des zur Darstellung angewendeten Terpentinöls schwankt der Schmelzpunkt (zwischen 115 und 125° C.) und das optische Drehungsvermögen jener Krystalle. Das reine Rechts- und Links-Pinenhydrochlorid schmilzt bei 125° C. In Alkohol sind die Terpentinölmonochlorhydrate leicht löslich (1 : 3), nicht dagegen in Wasser.

Das Terpentinöldichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$, Dipentendichlorhydrat, entsteht, wenn Chlorwasserstoff unter Vermeidung von Erwärmung in alkoholische, ätherische oder Eisessiglösung des Terpentinöls (1:2) bis zur Sättigung eingeleitet wird. Setzt man hierauf die dunkel gefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Luft aus, so scheidet sich das Dichlorhydrat krystallinisch ab. Durch Abpressen, Lösen in wenig heissem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser ist das Terpentinöldichlorhydrat zu reinigen. Bei der Bildung des Terpentinöldichlorhydrats findet zunächst eine Umwandlung — Inversion — des in dem Terpentinöl enthaltenen Pinens in Dipenten statt. Das Terpentinöldichlorhydrat bildet farblose, in Alkohol leicht lösliche, bei 50° C. schmelzende, rhombische Krystalle, deren alkoholische Lösung optisch inactiv ist. Durch trockene Destillation, sowie durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder Kalilauge wird diese Verbindung in Chlorwasserstoff und Dipenten (s. oben) vom Siedepunkt 175 bis 176° C. gespalten.

Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder durch Destillation über Aetzkalk werden die Chlorhydrate des Terpentinöls in Kohlenwasser-

stoffe der Formel: $C^{10}H^{16}$ zurückverwandelt. Letztere Verbindungen, welche sowohl von dem Terpentinöl, als auch von dem Terpinen in dem Geruch und auch in einigen anderen Eigenschaften etwas abweichen, sind zum Theil vielleicht identisch mit den Camphenen verschiedenen Ursprungs. Die optisch activen Camphene: $C^{10}H^{16}$ (über das inactive Camphen siehe S. 1093), entstehen beim Erhitzen der festen Halogenwasserstoffverbindungen des Terpentinöls mit gewissen organischen Salzen, wie z. B. mit stearinsaurem Kalium oder mit getrockneter Seife auf 200 bis 220° C. Sie bilden feste, krystallinische, bei 45 bis 48° C. schmelzende und gegen 160° C. siedende Massen, welche sich mit Chlorwasserstoff wieder zu krystallisirbaren, bei 145 bis 147° C. schmelzenden, leicht zersetzbaren Verbindungen $C^{10}H^{16} + HCl$ vereinigen, aus denen durch Behandlung mit Basen oder Salzen Camphen regenerirt wird. Die aus den verschiedenen Terpentinölsorten gewonnenen Camphene zeigen einige Verschiedenheiten, besonders in dem Verhalten gegen das polarisirte Licht: das aus englischem und amerikanischem Terpentinöl gewonnene Camphen, das Austracamphen, ist rechtsdrehend, das aus französischem Terpentinöl gewonnene, das Teracamphen, dagegen linksdrehend.

Die Bromwasserstoffverbindung des Terpentinöls $C^{10}H^{16} + HBr$ ist der des Chlorwasserstoffs sehr ähnlich, sie schmilzt bei 90° C.; die Jodwasserstoffverbindung ist dagegen eine nur wenig beständige Flüssigkeit. Chlor wird von dem Terpentinöl unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, Bildung von Chlorwasserstoff, sowie von Chlorsubstitutionsproducten, in reichlicher Menge absorbirt. In feiner Vertheilung wird das Terpentinöl besonders durch überschüssiges Chlor, unter Entzündung und Abspaltung von Kohlenstoff, zerlegt. Brom verbindet sich bei niedriger Temperatur (— 20° C.) mit Terpentinöl zu einem flüssigen Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$. Dieselbe Verbindung wird auch gebildet bei der Einwirkung von Brom auf Terpin (s. unten). Bei der Destillation, namentlich nach Zusatz von alkoholischer Kalilösung oder von Anilin, geht das Terpentinöldibromid in Cymol: $C^{10}H^{14}$, über:

$$C^{10}H^{16}Br^2 = 2HBr + C^{10}H^{14}.$$

Lässt man 0,7 Vol. Brom tropfenweise zu einem durch Eis gekühlten Gemenge von 1 Vol. Terpentinöl, 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether zufliessen, so entstehen Tetrabromide: $C^{10}H^{16}Br^4$, deren Eigenschaften je nach der Natur der in dem angewendeten Terpentinöl enthaltenen Terpene verschieden sind (vergl. S. 1087 u. f.). Sind diese Tetrabromide krystallisirbar, so findet deren Abscheidung in Krystallen allmälig statt, wenn man obiges Reactionsproduct in eine flache Schale giesst und der Verdunstung überlässt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zwischen porösen Thonplatten zu pressen und schliesslich aus Aether umzukrystallisiren.

Trägt man in Terpentinöl allmälig gepulvertes Jod ein, so findet unter Entwickelung von Jodwasserstoff und von Joddampf eine lebhafte Einwirkung — Fulmination — statt. Erhitzt man die Masse nach beendeter heftiger Einwirkung längere Zeit am Rückflusskühler, so werden reichliche Mengen von Cymol: $C^{10}H^{14}$, gebildet:

$$C^{10}H^{16} + 2J = C^{10}H^{14} + 2HJ.$$

Gleichzeitig werden zwei paraffinartige Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{18}$ und $C^{10}H^{20}$ gebildet, von denen der eine bei 160° C., der andere bei 170° C. siedet. Dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen auch beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jodphosphonium: PH^4J, bezüglich mit Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperaturen.

Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$ oder $C^6H^8(OH)^2 \begin{cases} CH^3 \\ C^3H^7 \end{cases} + H^2O$.

Syn.: *Terpinum hydratum.*

Bleibt das Terpentinöl längere Zeit, namentlich in der Wärme, mit Wasser in Berührung, so bildet sich allmälig ein krystallinisches Hydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, Terpinhydrat genannt. Letztere Verbindung wird leicht in reichlicher Menge erhalten, wenn man ein Gemisch aus 8 Thln. französischem Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure (1,255 specif. Gewicht) und 2 Thln. Alkohol in einem flachen Gefäss längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen lässt. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Neutralisation mit Alkali gewöhnlich noch beträchtliche Mengen von Terpinhydrat. Der Einfluss von Licht und Wärme ist bei letzterer Bereitungsweise möglichst zu vermeiden. Das rohe Terpinhydrat ist zwischen porösen Thonplatten zu pressen und aus siedendem Alkohol oder Eisessig umzukrystallisiren.

Rascher wird das Terpinhydrat erhalten, wenn man das aus Terpentinöl oder Terpineol leicht darstellbare Dipentendichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$, in Alkohol löst, diese Lösung mit Wasser vermischt und diese Mischung in flachen Schalen sich selbst überlässt.

Das Terpinhydrat bildet grosse, farblose, fast geruchlose, schwach aromatisch schmeckende, stark glänzende, rhombische Krystalle. Es löst sich in 250 Thln. kalten und 32 Thln. heissen Wassers, sowie in 10 Thln. Weingeist, 100 Thln. Aether, 200 Thln. Chloroform mit neutraler Reaction. Dasselbe schmilzt bei 116 bis 117° C. Gasförmige oder concentrirte wässerige Salzsäure führen das Terpinhydrat in Terpentinöldihydrochlorid: $C^{10}H^{16} . 2HCl$ (s. S. 1095), concentrirte Jodwasserstoffsäure in Terpentinöldihydrojodid: $C^{10}H^{16} . 2HJ$, Schmelzpunkt 77° C., über. Durch längeres Aufbewahren im Exsiccator oder schneller durch Trocknen bei 100° oder durch Destillation verliert das Terpinhydrat 1 Mol. Wasser und geht in das bei 103° C. schmelzende, bei höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen Nadeln sublimirende Glycol Terpin: $C^{10}H^{16} + 2H^2O$ oder $C^6H^8(OH)^2 \begin{cases} CH^3 \\ C^3H^7 \end{cases}$, über. Werden 25 g Terpinhydrat mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H^2SO^4, 2 Thle. H^2O) etwa eine Stunde lang gekocht und das entstandene Product sodann mit Wasserdämpfen destillirt, so gehen Terpinen: $C^{10}H^{16}$, Siedepunkt 179 bis 182° C., Terpinolen: $C^{10}H^{16}$, Siedepunkt 185 bis 190° C. und Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, Siedepunkt 218 bis 219° C., über, die durch wiederholte fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Kocht man das Terpinhydrat mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 7 Vol. H^2O) unter obigen Bedingungen, so wird überwiegend Terpinen: $C^{10}H^{16}$, gebildet. Werden dagegen 25 g Terpinhydrat am Rückflusskühler 10 bis 15 Minuten lang mit 50 ccm Phosphorsäure vom specif. Gewicht 1,12 gekocht und dann durch die heisse Flüssigkeit Wasserdämpfe geleitet, so destillirt fast nur Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, über. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn 1 Thl. Terpinhydrat mit 2 Thln. trockenem Kaliumbisulfat gemischt und kaum 30 Minuten am Rückflusskühler auf 190 bis 200° C. im Paraffinbad erhitzt wird. Bei längerem Erhitzen entsteht Dipenten: $C^{10}H^{16}$.

Prüfung. Die Reinheit des arzneilich angewendeten Terpinhydrats ergiebt sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse. Es rieche nicht nach Terpentin und zeige die heisse, wässerige Lösung keine saure Reaction.

Das Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ oder $C^{10}H^{17}.OH$, findet sich im Cajeputöl, sowie vielleicht auch im Campher- und Cardamomenöl. Dasselbe bildet gewöhnlich eine dicke, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem Geruch, welche bei 218 bis 219° C. siedet. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0,940. Im reinen Zustand ist das Terpineol eine krystallinische, bei 33 bis 34° C. schmelzende Masse.

Wirkt Brom in abgekühlter Eisessiglösung auf Terpineol ein, so wird das Bromid $C^{10}H^{18}OBr^2$ als schweres Oel erhalten. Letzteres geht bei der Behandlung mit Silberoxyd, Bleioxyd oder alkoholischer Kalilauge in Pinol: $C^{10}H^{16}O$, und in Pinolhydrat: $C^{10}H^{18}O^2$, über. Das Pinol, welches als Nebenproduct auch bei der Darstellung des Pinennitrosylchlorids (s. S. 1095) gebildet wird, ist ein farbloses, cineolartig riechendes, bei 183 bis 184° C. siedendes Liquidum von 0,942 specif. Gewicht bei 20° C. Mit Brom liefert es ein charakteristisches, bei 94° C. schmelzendes Dibromid $C^{10}H^{16}OBr^2$, welches durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) wieder in Terpineol übergeht. Das Pinolhydrat: $C^{10}H^{17}O(OH)$, bildet nadelförmige, bei 131° C. schmelzende Krystalle, die beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Pinol liefern.

Das Terpineol findet als „Fliederduft" für Parfümeriezwecke ausgedehnte Verwendung. Für diese Zwecke wird Terpentinöl mit Essigsäure und einer geringen Menge Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure einige Zeit auf 30 bis 60° C. erwärmt, das hierdurch gebildete Terpineolacetat: $C^{10}H^{17}.O.C^2H^3O$, alsdann mit Natronlauge verseift und das Terpineol schliesslich durch fractionirte Destillation gereinigt.

Mit Wasserdämpfen ist das Terpineol flüchtig, jedoch schwerer als die Terpene. Chlorwasserstoff führt es in ätherischer Lösung in Terpentinöldihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$, concentrirte Jodwasserstoffsäure beim Schütteln in Terpentinöldihydrojodid: $C^{10}H^{16}.2HJ$ (s. oben), über. Durch Brom im Ueberschuss wird es in Dipentenbromid: $C^{10}H^{16}Br^4$ (s. S. 1089), durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, verwandelt. $K^2Mn^2O^8$ erzeugt Terpenylsäure (s. S. 499).

Das „sogenannte Terpinol: $(C^{10}H^{16})^2 + H^2O$", welches durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nach Wiggers und List entstehen und bei 168° C. sieden soll, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, Terpinen: $C^{10}H^{16}$, und anderen Terpenen.

Leitet man Terpentinöl durch eine glühende Röhre, so wird dasselbe unter Abscheidung von viel Kohle und starker Wasserstoffentwickelung in verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol (1, 3), Naphtalin, Phenanthren, Anthracen, Methylanthracen, verwandelt. Bei zweistündigem Erhitzen auf 250 bis 300° C. in geschlossenen Gefässen verwandelt sich das Terpentinöl in isomere und polymere Verbindungen (Isoterebenten, welches dem Dipenten sehr ähnlich ist, Tetraterebenten etc.).

Anwendung. Das Terpentinöl dient zur Herstellung von Lacken und Firnissen, zum Verdünnen der Oelfarben, sowie als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Prüfung. Da das Terpentinöl das billigste aller ätherischen Oele ist, so ist eine Verfälschung mit anderen ätherischen Oelen wohl ausgeschlossen. Auch andere Beimengungen, wie z. B. Petroleumbenzin, Harzöle etc., würden das specifische Gewicht, den Siedepunkt, den Geruch und die sonstigen Eigen-

schaften desselben mehr oder minder modificiren. Es bilde eine wasserhelle, leicht bewegliche, farblose, neutrale Flüssigkeit von charakteristischem, nicht unangenehm an Kienöl erinnerndem Geruch. Das specifische Gewicht schwanke zwischen 0,855 und 0,865. Es siede gegen 160° C. In dünner Schicht in einem Schälchen auf dem Wasserbad erhitzt, hinterlasse es keinen oder doch nur einen sehr geringen harzartigen Rückstand. Auf verdünnte Indigolösung und auf Lackmuslösung wirke es nicht verändernd ein, ebensowenig verursache es eine Blaufärbung des damit geschüttelten Jodkaliumstärkekleisters. Längere Zeit aufbewahrtes, ozonisirtes Terpentinöl zeigt letzteres Verhalten in mehr oder minder starkem Maasse.

Der Nachweis eines Petroleumzusatzes zum Terpentinöl lässt sich dadurch führen, dass man eine Probe desselben der Destillation mit Wasserdämpfen unterwirft. Reines Terpentinöl hinterlässt hierbei nur einen geringen Rückstand, petroleumhaltiges dagegen einen beträchtlichen, mehr oder minder fluorescirenden, unangenehm riechenden Rückstand. Ueber die Prüfung auf Harzöle s. S. 111.

Das sogenannte Kienöl oder das russische oder schwedische Terpentinöl (*Oleum pini*), welches durch Destillation des frischen Harzes von *Pinus silvestris* und *P. Ledebourii* gewonnen wird, besitzt eine gelbliche Farbe und einen unangenehmen, kienartigen Geruch. Es enthält neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (Sesquiterpenen), Dipenten: $C^{10}H^{16}$, und Cymol: $C^{10}H^{14}$, zwei rechtsdrehende Terpene, von denen das eine bei 156 bis 157° C. (Australen, Rechts-Pinen) das andere bei 175 bis 178° C. (Sylvestren) siedet.

Das Krummholzöl (Latschenkieferöl, Reichenhaller Oel, *Oleum templinum*) wird in Tyrol aus den Nadeln und den jungen Sprossen der Zwergkiefer, *Pinus pumilio*, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet ein farbloses oder grünlichgelb gefärbtes, angenehm balsamisch riechendes, linksdrehendes Oel von 0,86 bis 0,87 specif. Gewicht. Es besteht aus einem Gemisch von Links-Pinen, Links-Phellandren, Sylvestren (70 Proc.) mit 5 Proc. Bornylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, und 25 Proc. über 250° C. siedendem Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$. Durch directe Destillation geht der angenehme Geruch des Oels verloren.

Dem *Oleum templinum* ist in dem Geruch und in der Zusammensetzung das deutsche Kiefernnadelöl (Waldwollöl, deutsches Fichtennadelöl, *Oleum foliorum pini*, *Oleum lanae pini*) sehr ähnlich. Dasselbe wird durch Destillation der Nadeln von *Pinus silvestris*, meist als Nebenproduct bei der Bereitung des sogenannten Waldwollextracts, gewonnen. Es ist eine gelblichgrüne, angenehm riechende, rechtsdrehende Flüssigkeit von 0,866 specif. Gewicht bei 15° C. Bei der Destillation gehen 10 Proc. von 160 bis 170° C., 46 Proc. von 170 bis 185° C. und 44 Proc. über 185° C. über. Es enthält Rechts-Pinen, Rechts-Sylvestren, Cadinen und wahrscheinlich Bornylacetat.

Das schwedische Fichtennadelöl, ebenfalls aus den Nadeln von *Pinus silvestris* gewonnen, hat ein specifisches Gewicht von 0,872 bei 15° C. Bei der Destillation gehen 44 Proc. von 160 bis 170° C. und 40 Proc. von 170 bis 185° C. über. Dasselbe enthält dieselben Bestandtheile wie das deutsche Kiefernnadelöl. Rechtsdrehend.

Edeltannenöl, aus den Nadeln und den jungen Zweigen von *Abies pectinata* dargestellt, ist linksdrehend. Specif. Gewicht 0,875 bei 15° C. Enthält Links-Pinen, Links-Limonen, Links-Bornylacetat und Cadinen. Rothtannenöl, aus den Nadeln von *Picea vulgaris* gewonnen, ist linksdrehend. Specifisches

Gewicht 0,888 bei 15° C. Enthält Links-Pinen, Links-Phellandren, Dipenten, Links-Bornylacetat und Cadinen. Canadisches Tannenöl, *Spruce oil*, aus den Nadeln der Hemlocktanne, *Abies canadensis*, dargestellt, ist linksdrehend. Specif. Gewicht 0,907 bei 15° C. Enthält Links-Pinen, Links-Bornylacetat (36 Proc.) und Sesquiterpen. Das ätherische Oel der Nadeln von *Pinus Cembra* ist rechtsdrehend; es enthält im Wesentlichen Rechts-Pinen.

Tannenzapfenöl wird aus den jungen Zapfen von *Abies pectinata* gewonnen. Es ist ein angenehm mild riechendes, stark linksdrehendes Oel von 0,854 specif. Gewicht bei 15° C. Bei der Destillation gehen 16 Proc. von 150 bis 170° C. und 76 Proc. von 170 bis 185° C. über. Es besteht im Wesentlichen aus Links-Pinen und Links-Limonen.

Citronenöl.

Limonenöl, *Oleum citri*, *Oleum de cedro*, *Oleum Limonis*.

Dieses Oel ist in der äusseren Schale der Früchte von *Citrus Limonum* und von *Citrus medica* enthalten und wird aus ersterer, besonders in Messina, Palermo und Nizza, auf mechanischem Wege, durch Zerreissen der Zellen und nachheriges Auspressen erhalten. Durch Destillation der zerkleinerten Fruchtschalen mit Wasserdämpfen wird ein Oel mit weit weniger feinem Aroma gewonnen, als bei dem unmittelbaren mechanischen Sammeln aus den Oelbehältern. Zur Gewinnung des Citronenöls dienen die unansehnlichen, nicht als solche verkäuflichen Limonen. In Messina und Palermo werden die Oelräume der Fruchtschalen durch Umbiegen und Quetschen mit der Hand entleert, das austretende Oel wird gegen einen Schwamm gespritzt und aus letzterem durch Ausdrücken wieder entfernt. In Nizza werden die Fruchtschalen durch Messingnadeln, welche in einer Schüssel aufrechtstehend befestigt sind, aufgerissen und das ausfliessende Oel in einem röhrenartigen Ansatz der Schüssel gesammelt. Das auf die eine oder auf die andere Weise, in neuerer Zeit auch unter Benutzung von Maschinen, erhaltene Citronenöl bildet nach dem Absetzen und Filtriren ein klares, dünnflüssiges, neutral reagirendes, blassgelbes Liquidum von angenehmem Geruch und brennendem Citronengeschmack. Das durch Destillation gewonnene Oel ist farblos und von weniger angenehmem Geruch und Geschmack. Das specifische Gewicht des gepressten Citronenöls beträgt bei 15° C. 0,857 bis 0,860, im Mittel 0,858. Bei längerer Aufbewahrung, besonders bei Zutritt der Luft, nimmt es eine dunkelgelbe Farbe und eine saure Reaction an, gleichzeitig wird es dickflüssiger und zeigt dann ein höheres specifisches Gewicht. Das Citronenöl besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt es stark nach rechts ab: im 100 mm-Rohr + 60 bis + 64°. In Wasser ist es nur wenig löslich, dagegen mischt es sich in jedem Mengenverhältniss mit absolutem Alkohol, mit Aether, mit Schwefelkohlenstoff, mit Petroleumäther und mit fetten und ätherischen Oelen. An Alkohol von 95 bis 96 Vol.-Proc. erfordert es frisch bereitet nur 1 Thl., ältere Oele erfordern etwa 2 Thle., an Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proc. etwa 10 Thle. zur Lösung. Diese Lösungen sind meist durch eine geringe Menge schleimartiger Substanzen getrübt. Letztere scheiden sich gewöhnlich auch bei längerer Aufbewahrung in Gestalt eines schmierigen Bodensatzes aus dem Citronenöl ab.

Das Citronenöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch mehrerer Terpene von verschiedenem Rotationsvermögen und von verschiedener Flüchtigkeit, mit 7,5 Proc. Citral: $C^{10}H^{16}O$, und vielleicht ebenso viel Citronell-

aldehyd: $C^{10}H^{18}O$, Citronellal (s. dort). Wird es der directen Destillation unterworfen, so geht die Hauptmenge zwischen 160 bis 180° C. über, während eine geringe Menge eines nicht flüchtigen, aus Polyterpenen und anderen Körpern bestehenden, beim Erkalten mehr oder minder krystallinisch erstarrenden Rückstandes verbleibt. Das Destillat enthält geringe Mengen von Pinen, bei 160 bis 165° C. siedend; im Wesentlichen besteht es aus einem bei 175° C. siedenden Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$, dem Citren, Rechts-Limonen, dem eine sehr geringe Menge von Cymol: $C^{10}H^{14}$, und etwas Citral: $C^{10}H^{16}O$, beigemengt ist. Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich aus dem Citronenöl ein Stearopten als amorphe Masse, bisweilen auch in Form von farblosen, säulenförmigen Krystallen ab. Letztere Verbindung (**Citropten, Citronencampher, Citronenölcampher**), welche auch bei der directen Destillation des Citronenöls zurück bleibt, lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, farblosen, geruchlosen, bei 144° C. schmelzenden Krystallen der Formel $C^{10}H^{10}O^4$ erhalten. In den Mutterlaugen verbleibt hierbei ein zweiter, citronenartig riechender, sauerstoffhaltiger Körper, welcher gegen 50° C. schmilzt.

Das Citral oder Geranial: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH-CH^2-CH=C(CH^3)-CH=CH-COH$, welches der Träger des eigentlichen Citronenaromas ist, findet sich in grosser Menge im Lemongrasöl und im Citronellaöl. Es kommt ferner vor im Limetteöl, im Mandarinenöl, im Oel von *Eucalyptus Steigeriana*, *Backhausia citriodora* und *Xanthoxylum piperatum*. Das Citral bildet ein farbloses, citronenartig riechendes, optisch inactives, bei 228 bis 229° C. siedendes Liquidum von 0,899 specif. Gewicht bei 15° C., welches sich in Alkohol sehr leicht löst. Mit $NaHSO^3$ geht es eine krystallisirbare Verbindung ein. Bei der Oxydation mit Silberoxyd geht es in die ölige Geraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, über. Mit der zweifachen Menge $KHSO^4$ erhitzt, liefert das Citral Cymol: $C^{10}H^{14}$.

Künstlich wird das Citral durch Oxydation des in den Geraniumölen etc. vorkommenden Geraniols: $C^{10}H^{18}O$, erhalten. Zu diesem Zweck fügt man zu einem Gemisch von 10 g $K^2Cr^2O^7$, 100 g H^2O und 12,5 g H^2SO^4 auf einmal 15 g Geraniol zu und schüttelt, anfangs unter Abkühlen, $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Nach beendeter Reaction destillirt man das schwach alkalisch gemachte Product mit Wasserdämpfen, schüttelt das übergegangene Oel mit concentrirter Natriumbisulfitlösung, presst die allmälig erstarrende Masse ab und destillirt letztere schliesslich mit Sodalösung.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Chlor und Jod wirken auf Citronenöl in derselben Weise und unter Bildung derselben Zersetzungsproducte ein, wie auf das Terpentinöl. Brom bildet unter den auf S. 1096 angegebenen Bedingungen das bei 104 bis 105° C. schmelzende Limonentetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$. Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Citren: $C^{10}H^{16}$, zu einer festen, krystallisirbaren, bei 50° C. schmelzenden Verbindung $C^{10}H^{16} + 2HCl$ und einem flüssigen Oel der gleichen Zusammensetzung. Beide Verbindungen entstehen beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in stark abgekühltes Citronenöl. Wird das Citrendichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$, welches identisch mit Dipentendichlorhydrat ist (vergl. S. 1089), über Aetzkalk destillirt, so geht es in ein optisch inactives, bei 165° C. siedendes, dem inactiven Camphen nahestehendes Citren von gewürzhaftem Geruch (specif. Gewicht 0,85) über.

Anwendung. Das Citronenöl findet zu Parfümeriezwecken, sowie zum Aromatisiren von Speisen, Zucker, Backwaaren, Liqueuren etc. Verwendung.

Prüfung. Für die Beurtheilung der Reinheit und des Werthes des Citronenöls ist ausser dem Aeusseren (vollkommene Klarheit, blassgelbe Farbe),

dem specif. Gewicht 0,858 bei 15° C. und den Löslichkeitsverhältnissen, besonders der Geruch und der Geschmack von Wichtigkeit. Das Citronenöl wird besonders mit destillirtem Citronenöl, Apfelsinenöl, auch wohl mit Terpentinöl verfälscht. Eine derartige Verfälschung ist meist nur durch Vergleich des Geruchs und Geschmacks (s. S. 1083) mit dem eines notorisch echten, gleichalterigen Citronenöls zu ermitteln. Ein mit Terpentinöl versetztes Citronenöl zeigt ein etwas höheres specifisches Gewicht und ein von dem echten Oel verschiedenes Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl. Ein Vergleich mit notorisch echtem Citronenöl dürfte auch bezüglich des Rotationsvermögens den sichersten Anhalt bieten; nicht unter + 60° im 100 mm-Rohr. Bei der Destillation von echtem, terpentinölfreiem Citronenöl gehen unter 170° C. nur sehr geringe Mengen über.

Beim Zusammenbringen mit gepulvertem Jod fulminirt echtes gepresstes Citronenöl mit Lebhaftigkeit, während das destillirte Citronenöl bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Reaction zeigt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das gepresste Citronenöl sofort rothbraun, wogegen das destillirte Oel unter den gleichen Bedingungen in weit geringerem Maasse eine Färbung erleidet.

Limetteöl. Das aus den frischen Fruchtschalen von *Citrus Limetta*, entsprechend dem Citronenöl, in Westindien (Montserrat) dargestellte ätherische Oel besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,882. Von dem echten Citronenöl unterscheidet es sich ferner durch den Geruch und sein schwächeres Drehungsvermögen nach rechts: + 35 bis 40° im 100 mm-Rohr. Es besteht zu $^2/_3$ aus Terpenen, welche unter 186° C. sieden. Durch wiederholte fractionirte Destillation lässt sich aus diesem Antheil das bei 175° C. siedende Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, isoliren. Der über 186° C. siedende Theil des Oels, welcher Citral: $C^{10}H^{16}O$, Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und Links-Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (s. Bergamottöl) enthält, verbleibt in der Retorte als ein harziger Syrup, aus dem sich nach langer Zeit hellgelbe, bei 147,5° C. schmelzende Nadeln von Limettin: $C^{11}H^{10}O^4$, ausscheiden.

Das durch Destillation gewonnene Limetteöl besitzt nur ein specifisches Gewicht von 0,867 bis 0,868 bei 15° C.

Das aus den Blättern von *Citrus Limonum* dargestellte ätherische Oel enthält ein bei 166 bis 168° C. siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 0,8549 bei 19,5° C.

Bergamottöl.

Oleum Bergamottae.

Das als Bergamottöl bezeichnete ätherische Oel ist in der Fruchtschale von *Citrus Bergamia Risso*, einer Varietät von *Citrus vulgaris*, enthalten. Es wird daraus in Reggio und in der Umgegend von Palermo durch Auspressen der Schalen oder durch mechanisches Zerreissen der an der Oberfläche derselben befindlichen Oeldrüsen gewonnen. Vergl. Citronenöl. 100 Früchte geben 70 bis 90 g Oel.

Das Bergamottöl ist ein dünnflüssiges, durch einen geringen Gehalt an Chlorophyll grünlich-gelb bis grün gefärbtes Oel von sehr angenehmem Geruch und bitterlich-aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,883 und 0,886. Im frisch bereiteten Zustand besitzt es neutrale Reaction; nach längerer Aufbewahrung reagirt es jedoch in Folge

eines geringen Gehaltes an Essigsäure schwach sauer. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch das Bergamottöl nach rechts abgelenkt: +9 bis 15° im 100 mm-Rohr. In Alkohol löst es sich reichlicher als die grosse Mehrzahl der ätherischen Oele der Aurantiaceen. Sowohl mit absolutem Alkohol, als auch mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. mischt es sich in jedem Mengenverhältniss. In Wasser ist es nur wenig löslich.

Das Bergamottöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von 40 Proc. Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, 10 Proc. Dipenten: $C^{10}H^{16}$, 40 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$, mit etwas Linalool: $C^{10}H^{18}O$, und Bergapten: $C^{12}H^{8}O^{4}$.

Das Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, welches den Hauptbestandtheil des Linaloëöls (s. dort) bildet, ist ein dem Geraniol (s. dort) sehr nahestehender einatomiger Alkohol mit offener Kohlenstoffkette. Es ist ein farbloses, angenehm maiblumenartig riechendes, bei 195 bis 199° C. siedendes Liquidum von 0,873 specif. Gewicht bei 15° C. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert es Citral: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 1101). Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert es Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$. Das Linalool scheint in einer rechtsdrehenden und in einer linksdrehenden Modification zu existiren.

Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$ (Linalylacetat), wird künstlich durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid erhalten: Bergaminol —. Farblose,. bei gewöhnlichem Luftdruck und mit Wasserdämpfen nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von kräftigem Bergamottgeruch. Bei 10 mm Druck siedet es bei 108 bis 110° C. Scheint in einer rechts- und linksdrehenden Modification zu existiren.

Da das Linaloolacetat den Hauptträger des Wohlgeruchs des Bergamottöls bildet, so erleidet auch letzteres bei der directen Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine Veränderung.

Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich aus dem Bergamottöl ein schmierig-gelblicher Absatz aus, aus welchem durch Waschen mit Petroleumäther und Umkrystallisiren des hierbei verbleibenden Rückstandes aus Alkohol von 90 Proc. farblose, sublimirbare, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Krystalle von Bergamottölstearopten (Bergapten, Bergamottcampher) erhalten werden können. Die Zusammensetzung dieser bei 188° C. schmelzenden Krystalle entspricht der Formel $C^{12}H^{8}O^{4}$.

Das Bergapten, welches in einer Menge von etwa 5 Proc. im Bergamottöl vorkommt, ist das Lacton der im freien Zustand nicht bekannten einbasischen und zweiatomigen Bergaptensäure: $C^{12}H^{10}O^{5}$. Das Bergapten scheint ein Derivat eines vom Phloroglucin sich ableitenden Dioxycumarins zu sein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Phloroglucin über.

Chlorwasserstoff wird von dem Bergamottöl in reichlicher Menge absorbirt unter Bildung eines flüssigen Chlorhydrats. Mit Wasser vereinigt es sich zu einem krystallisirbaren Hydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^{2}O$, wenn ein Gemenge aus 4 Thln. Bergamottöl, 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Salpetersäure längere Zeit sich selbst überlassen wird. Letzteres Hydrat scheint mit der entsprechenden Verbindung des Terpentinöls identisch zu sein.

Anwendung. Das Bergamottöl findet nur sehr selten eine arzneiliche Anwendung, um so ausgedehnter ist jedoch sein Gebrauch zu cosmetischen Zwecken.

Prüfung. Das Bergamottöl wird nicht selten mit Citronenöl, Pomeranzenschalen- und Apfelsinenschalenöl, sowie den Oelen anderer Aurantiaceenfrüchte, auch wohl mit Terpentinöl verfälscht. Derartige Zusätze vermindern bei

einigermaassen beträchtlicher Menge den Wohlgeruch, vermindern die Löslichkeit in Alkohol, ändern das specifische Gewicht: nicht unter 0,881 bei 15° C.; und auch das Drehungsvermögen: nicht über + 20° im 100 mm-Rohr.

Das zu prüfende Oel sei klar, dünnflüssig, von neutraler Reaction und von gelblich-grüner oder grüner Farbe. Zehn Tropfen desselben mit einem Tropfen Alkohol von 90 Proc. versetzt, liefern eine vollkommen klare Mischung; dieselbe werde auch nicht getrübt durch weiteren tropfenweisen Alkoholzusatz. An Alkohol von 80 Proc. erfordert bei 20° C. 1 Vol. Bergamottöl $1\frac{1}{2}$ bis 2 Vol. zur Lösung.

Ueber die Prüfung des Geruchs siehe unter Citronenöl; über die Prüfung im Allgemeinen siehe S. 1083 u. f., über den Nachweis des Kupfers siehe unter *Oleum Cajeputi*.

Da gutes Bergamottöl circa 40 Proc. Linaloolacetat enthält, so lässt sich zur Beurtheilung desselben auch die Verseifungszahl (vergl. S. 601) verwerthen. Letztere betrage nicht weniger als 108, entsprechend einem Gehalt von 37,8 Proc. $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$.

Das Bergamottöl werde, geschützt vor Licht, in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Pomeranzenschalenöl.

Oleum Aurantii amari, Oleum corticis Aurantii.

Das Pomeranzenschalenöl wird ähnlich wie das Citronen- und das Bergamottöl durch Auspressen der Fruchtschalen des bitterfrüchtigen Pomeranzenbaums, *Citrus vulgaris* oder *C. Bigaradia*, in einer Menge von 2 bis 3 Proc. gewonnen. Am geschätztesten ist das in Frankreich unter dem Namen „*Essence de Bigarade*" gewonnene Oel. Von geringerem Werth ist das aus den frischen oder getrockneten Pomeranzenschalen durch Destillation mit Wasserdämpfen dargestellte ätherische Oel.

Das Pomeranzenschalenöl bildet ein gelblich-grünliches, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum von angenehmem Geruch und bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,850 bis 0,860. Es löst sich in etwa 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Pomeranzenschalenöl besteht im Wesentlichen aus dem bei 175 bis 178° C. siedenden Hesperiden, Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, welches sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallisirbaren, bei 50° C. schmelzenden Dichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$, verbindet.

Das Pomeranzenschalenöl dient besonders zur Herstellung von Liqueuren und als Zusatz zu Parfümerien. Der Werth desselben wird im Wesentlichen nach dem Geruch und dem Geschmack bemessen. Im 100 mm-Rohr lenke es den polarisirten Lichtstrahl mindestens um + 95° ab.

Apfelsinenschalenöl, *Oleum Aurantiorum dulcium*, *Oleum Portugal*, wird entsprechend dem Pomeranzenschalenöl aus den Schalen der Apfelsinen, der Früchte von *Citrus Aurantium*, dargestellt. Es ist ein blassgelbes, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum, von apfelsinenartigem Geruch und brennendem, nicht bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,850 bis 0,860. Es löst sich in etwa 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Apfelsinenöl besteht im Wesentlichen aus dem bei 175 bis 178° C. siedenden Hesperiden, Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, und geringen Mengen von Citral: $C^{10}H^{16}O$, und harzartigen Substanzen. Es dient zu den gleichen Zwecken wie das Pomeranzenöl. Im 100 mm-Rohr lenke es den polarisirten Lichtstrahl mindestens um + 95° ab.

Mandarinenöl, *Oleum Mandarinae*, aus den frischen Fruchtschalen der Früchte von *Citrus Bigaradia sinensis*, entsprechend dem Citronenöl dargestellt, ähnelt dem Apfelsinenschalenöl. Es setzt sich im Wesentlichen aus Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, und Citral: $C^{10}H^{16}O$, zusammen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,850 bis 0,860; im 100 mm-Rohr lenkt es den polarisirten Lichtstrahl um etwa + 75° ab.

Pomeranzenblüthenöl.

Orangenblüthenöl, Neroliöl, *Oleum florum Aurantii, Oleum Neroli.*

Die frischen Blüthen von *Citrus vulgaris* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,1 Proc. eines überaus wohlriechenden Oels — *Oleum Neroli genuinum, Neroli pètales* —. Die Blüthen von *Citrus Aurantium* oder *C. Bigaradia* und verwandten Arten liefern ein sehr ähnliches Oel — *Neroli Bigarade* —. Wegen seines hohen Preises kommt das Neroliöl häufig vermischt mit der sogenannten *Essence de petit grain* (siehe unten), auch wohl mit Bergamottöl, Pomeranzenschalenöl etc. im Handel vor. Die Darstellung des Neroliöls geschieht besonders in Grasse, Cannes und Nizza. Das frisch bereitete Neroliöl ist ein farbloses, bei der Aufbewahrung gelb, röthlichgelb oder bräunlich werdendes, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von sehr angenehmem Orangeblüthengeruch und gewürzhaftem, etwas bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,880 bis 0,890. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc.; ein weiterer Alkoholzusatz verursacht, in Folge einer Ausscheidung von Stearopten, eine Trübung. Unterschichtet man das echte Neroliöl mit gleichviel Weingeist und neigt das Glas langsam hin und her, so zeigt es schön violette Fluorescenz. Beim Schütteln mit concentrirter Natriumbisulfitlösung zeigt das Neroliöl eine Rothfärbung. Das Neroliöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von 20 Proc. Limonen: $C^{10}H^{16}$, 30 Proc. Linalool: $C^{10}H^{18}O$, 40 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$ (s. S. 1103) und 3 Proc. Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, ausserdem enthält es noch etwa 1 Proc. eines geruchlosen, farblosen, in Alkohol schwer löslichen, bei 55° C. schmelzenden Stearoptens — Nerolicampher, *Aurade* —, welches nach der Formel $C^{n}H^{2n}$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Das Neroliöl dient besonders zur Herstellung von Parfüms. Der Werth desselben wird nach dem Geruch bemessen. Es löse sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc.

Das bei der Darstellung des Neroliöls als Nebenproduct resultirende Orangenblüthenwasser, *Aqua florum Aurantii*, bildet ebenfalls Handelsartikel. Dasselbe dient meist zu cosmetischen, seltener zu arzneilichen Zwecken Es besitze den charakteristischen angenehmen Orangeblüthengeruch, zeige schwach bitterlichen Geschmack, sei nicht schleimig, zeige neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaction und sei frei von Metallen. Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt das echte Orangenblüthenwasser eine rothe Färbung an.

Als Nerolin wird von Schimmel u. Comp., β-Naphtoläthyläther: $C^{10}H^{7}.OC^{2}H^{5}$, in den Handel gebracht, welcher das Neroliöl in der Parfümerie ersetzen soll. Weisse, schuppenförmige Krystalle von dem Geruch der Orangeblüthen, welche sich leicht in Alkohol, fetten und ätherischen Oelen auflösen.

Petitgrainsöl, *Essence de petit grain*, wird durch Destillation der Blätter und unreifen Früchte von *Citrus vulgaris* und *C. Bigaradia* mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein dem Bergamottöl ähnliches Oel von 0,890 bis 0,895 specif.

Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält etwa 70 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, gemischt mit Limonen: $C^{10}H^{16}$, Sesquiterpenen: $C^{15}H^{24}$, und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Rosmarinöl.

Oleum Rosmarini, Oleum Rorismarini, Oleum Anthos.

Das Rosmarinöl wird in den südlichen Theilen Europas durch Destillation der frischen Blätter und Blüthen von *Rosmarinus officinalis* dargestellt. Die Ausbeute daran beträgt etwa 1,4 Proc. Es bildet ein farbloses oder grünlichgelbes, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, campherartigem Geruch und gewürzhaftem, bitterem Geschmack. Im frisch bereiteten Zustand reagirt es neutral, wogegen älteres Oel gewöhnlich schwach saure Reaction besitzt. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,900 und 0,910. Der polarisirte Lichtstrahl wird von dem Rosmarinöl meist schwach nach rechts abgelenkt. Mit Alkohol von 90 Proc. mischt es sich in jedem Verhältniss. Auch mit einem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff liefert es eine klare Lösung; ein weiterer Zusatz verursacht eine Trübung. Den Hauptbestandtheil des leicht flüchtigen Antheils des Rosmarinöls bildet das bei 160° C. siedende, linksdrehende Pinen: $C^{10}H^{16}$. Die zwischen 176 und 182° C. siedenden Fractionen des Rosmarinöls bestehen im Wesentlichen aus Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe dort). Aus dem zwischen 190 und 220° C. übergehenden, rechtsdrehenden Antheile des Oels scheidet sich in der Kälte ein Stearopten, Rosmarincampher, ab, welches aus einem Gemenge von Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, besteht. Besonders reich an Stearopten ist das spanische Rosmarinöl, welches schon bei starker Abkühlung dasselbe zum Theil ausscheidet. Aus einem Gemisch von Rosmarinöl und sehr verdünnter Salpetersäure scheiden sich allmälig Krystalle aus, welche identisch mit dem Terpinhydrat (s. S. 1097) sind. Chlorwasserstoff wird von dem Oel in grosser Menge absorbirt, ohne jedoch ein krystallisirbares Chlorhydrat zu bilden. Jod löst sich in dem Rosmarinöl ohne Verpuffung; erst bei reichlichem Jodzusatz findet eine sehr schwache Entwickelung von Dämpfen statt.

Das Rosmarinöl findet als äusserliches Arzneimittel, sowie zu cosmetischen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Rosmarinöls ergiebt sich durch den Geruch, das specifische Gewicht, sowie durch das Verhalten gegen Alkohol von 90 Proc., gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Jod (s. oben). Es löse sich in 12 Thln. Alkohol von 80 Vol.-Proc. klar auf.

Lavendelöl.

Oleum Lavandulae.

Das feinste Lavendelöl wird in England durch Destillation der cultivirten Blüthen von *Lavandula vera* mit Wasserdämpfen gewonnen. Ein weniger geschätztes Oel wird in Frankreich, Piemont und in Deutschland aus dem gleichen, meist aber wildwachsenden Material bereitet. Noch geringere Sorten werden durch Destillation der blühenden Zweigspitzen oder der gesammten Pflanze erhalten. Die Ausbeute an Lavendelöl beträgt aus den Blüthen 1,5 bis 2 Proc., aus deutschen Blüthen 2,9 Proc. Das Lavendelöl bildet ein farbloses oder schwach gelbliches, linksdrehendes Liquidum von angenehmem, eigenartigem

Geruch und brennend gewürzhaftem, bitterlichem Geschmack. Gewöhnlich besitzt es in Folge eines geringen Gehalts an Essigsäure schwach saure Reaction. Letztere Säure tritt, wie es scheint, neben Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, auch bei der Destillation der Lavendelblüthen auf, vermuthlich in Folge einer Zersetzung zusammengesetzter, in dem Lavendelöl enthaltener Aether. Das specifische Gewicht desselben beträgt 0,885 bis 0,895. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältniss mischbar.

Die Zusammensetzung des Lavendelöls ist je nach dem Ursprung und der Pflanzenspecies eine verschiedene. Das französische Lavendelöl enthält neben Limonen: $C^{10}H^{16}$, und Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, 30 bis 40 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$ (siehe S. 1103), Linaloolbutyrat: $C^{10}H^{17}.OC^{4}H^{7}O$, Linalool: $C^{10}H^{18}O$ (siehe S. 1103), sowie geringe Mengen von Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe dort) und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe dort). Das englische Lavendelöl enthält nur 5 bis 10 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$, neben etwas Cineol: $C^{10}H^{18}O$. Letztere Verbindung ist auch in dem ätherischen Oel der Blüthen von *Lavandula dentata* (specif. Gewicht 0,942) und von *L. Stöchas* (specif. Gewicht 0,926) enthalten. In dem spanischen Lavendelöl sollen reichliche Mengen eines anscheinend mit dem Laurineencampher identischen Stearoptens: $C^{10}H^{16}O$ (Lavendelcampher), enthalten sein.

Das Lavendelöl dient wegen seines angenehmen Geruchs besonders zu cosmetischen Zwecken. Im Verein mit Rosmarinöl dient es auch zur Parfümirung des denaturirten Spiritus.

Prüfung. Zur Verfälschung des Lavendelöls dient besonders das Spiköl und das Terpentinöl. Ersteres giebt sich durch den wenig angenehmen Geruch, letzteres durch die geringere Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (vergl. oben) und den Umstand zu erkennen, dass bei der Destillation grössere Mengen zwischen 160 und 170° C. übergehen, was bei echtem französischen Lavendelöl nicht der Fall ist. Ueber die Prüfung im Allgemeinen siehe S. 1082 u. f. Das Lavendelöl löse sich in 8 Thln. Alkohol von 80 Vol.-Proc. klar auf. Der Gehalt an Linalooläthern betrage wenigstens 30 Proc.; die Verseifungszahl (siehe S. 601) betrage daher nicht weniger als 86.

Das Lavendelöl ist sorgfältig geschützt vor Luft und Licht aufzubewahren, da es anderenfalls leicht an Wohlgeruch verliert.

Spiköl.

Oleum Spicae.

Das durch Destillation von *Lavandula spica* gewonnene ätherische Oel hat im Geruch eine gewisse Aehnlichkeit mit den geringeren Sorten des Lavendelöls. Es ist ein farbloses oder grünlich-gelbes, schwach rechts-, bisweilen auch schwach linksdrehendes, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, eigenartigem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,905 bis 0,920. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältniss mischbar. In seiner chemischen Zusammensetzung ähnelt es dem Lavendelöl, es enthält jedoch grössere Mengen von niedriger siedenden, rechtsdrehenden Terpenen (Pinen), sowie 30 bis 40 Proc. Alkohole der Formel $C^{10}H^{18}O$: Linalool, Borneol, Cineol, Geraniol, Terpineol (?). Zusammengesetzte Aether, z. B. Linaloolacetat, sind nur in Spuren in dem Spiköl enthalten.

Das Spiköl wird in der Thierarzneikunde, sowie zu technischen Zwecken (z. B. in der Porcellanmalerei) angewendet.

Cubebenöl.

Oleum Cubebarum.

Die Früchte von *Piper Cubebarum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 14 Proc. eines farblosen oder blassgrünlich gefärbten, dickflüssigen Oels. Dasselbe dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. je nach dem Alter der zur Darstellung verwendeten Cubeben oder dem Alter des Oels 0,915 oder 0,929. Es riecht angenehm aromatisch nach Cubeben und hat einen brennenden, gewürzhaften, campherartigen, aber nicht bitteren Geschmack. An Alkohol von 90 Proc. bedarf es 27 Thle. zur Lösung. Das Cubebenöl besteht der Hauptmenge nach aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C^{15}H^{24}$.

Das Oel frischer Cubeben lässt sich durch directe Destillation oder auch durch Destillation mit Wasserdämpfen zerlegen in einen unter 210° C. siedenden Antheil (Dipenten: $C^{10}H^{16}$) und einen gegen 280° C. siedenden Theil vom specif. Gewicht 0,937 (Cadinen: $C^{15}H^{24}$). In dem Maasse, wie die Cubeben älter werden, verschwindet jenes niedrig siedende Oel und verwandelt sich in ein specifisch schwereres, entsprechend höher siedendes Product, welches sich dann durch Fractionirung kaum mehr in jene beiden Bestandtheile zerlegen lässt, da der Siedepunkt desselben ganz allmälig von 160 bis 280° C. steigt. Mit Chlorwasserstoff verbindet sich das Cadinen des Cubebenöls zu einem festen, in farblosen, bei 118° C. schmelzenden Nadeln krystallisirenden Dichlorhydrat: $C^{15}H^{24} + 2HCl$. Aus älterem Cubebenöl scheiden sich bei starker Abkühlung farblose, durchsichtige, bei 65° C. schmelzende Krystalle von Cubebencampher: $C^{15}H^{24} + H^2O$, ab. Durch Erhitzen auf 200 bis 250° C. im geschlossenen Rohr, sowie durch längere Aufbewahrung über Schwefelsäure wird der Cubebencampher in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ zerlegt.

Das Cubebenöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Dickflüssigkeit und durch das hohe specifische Gewicht.

Copaivabalsamöl.

Oleum balsami Copaivae.

Die Menge ätherischen Oels, welche im Copaivabalsam enthalten ist, schwankt zwischen 40 und 80 Proc. Dasselbe wird daraus durch Destillation mit Wasserdämpfen, entsprechend dem rectificirten Terpentinöl (siehe S. 1092), gewonnen. Es bildet ein farbloses oder blassgelbliches, dünnflüssiges, stark linksdrehendes Liquidum von starkem, eigenartigem Geruch und scharfem aromatischen Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,90 und 0,91. In reinem Aether und in Schwefelkohlenstoff löst sich das Copaivaöl in jedem Mengenverhältniss. An absolutem Alkohol erfordert es $2^1/_2$ bis 3 Thle., an Alkohol von 90 Proc. 25 Thle. zur vollständigen Lösung.

Das Copaivabalsamöl (sowohl das Oel aus Para-, als auch aus Maracaibobalsam) besteht im Wesentlichen aus dem zwischen 258 und 260° C. siedenden Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1091). Mit Chlorwasserstoff soll sich nach Levy das Copaivabalsamöl zu einem krystallisirbaren Chlorhydrat: $C^{15}H^{24} + 3HCl$, verbinden, welches durch Lösen in Alkohol und Versetzen der Lösung mit Aether in farblose, geruchlose, bei 77° C. schmelzende Prismen verwandelt werden kann. Einigen Copaivaölen scheint jedoch die Fähigkeit abzugehen,

ein derartiges krystallisirbares Chlorhydrat zu liefern. Mit Wasser lässt sich das Copaivaöl nicht zu einem Hydrat vereinigen.

Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das ätherische Oel des Para-Copaivabalsams neben anderen Producten unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure (s. S. 459).

Das aus dem Gurjunbalsam (s. dort) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnene ätherische Oel hat in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit dem Copaivabalsamöl. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,91 und 0,92. Es besteht im Wesentlichen aus einem stark linksdrehenden, zwischen 250 und 260° C. siedenden Terpen: $C^{15}H^{24}$. Mit Chlorwasserstoff und mit Wasser geht das Oel des Gurjunbalsams keine krystallisirbaren Verbindungen ein.

Das Copaivabalsamöl findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Die Reinheit ergiebt sich durch das verhältnissmässig hohe specifische Gewicht und die geringe Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (siehe oben).

Eucalyptusöl.
Oleum Eucalypti.

Das ätherische Oel von *Eucalyptus globulus*, *Oleum Eucalypti verum*, wird in Australien aus den Blättern dieses Baumes durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen (3 Proc. der trockenen Blätter). Es bildet ein blassgelbliches oder fast farbloses, dünnflüssiges, stark aromatisch, campherartig riechendes, schwach rechtsdrehendes Liquidum, welches sich an der Luft nach und nach bräunt und theilweise verharzt. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 0,922. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Das Eucalyptusöl besteht zu etwa $^3/_4$ aus einem bei 170 bis 180° C. siedenden Antheil, der im Wesentlichen Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe dort), Eucalyptol, enthält. Sonst enthält dasselbe eine geringe Menge von Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Eucalypten (Siedepunkt gegen 160° C.), von hochsiedenden Terpenen, Spuren eines phenolartigen, durch alkoholische Eisenchloridlösung sich rothfärbenden Phenols, sowie geringe Mengen von Buttersäure-, Valeriansäure- und Capronsäurealdehyd. Das ätherische Oel von *Eucalyptus globulus* verpufft nicht mit Jod, Natrium färbt es, beim Stehen damit, gelblich. Das Eucalyptusöl findet als innerliches und äusserliches Arzneimittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Das ätherische Oel von *Eucalyptus amygdalina*, *Oleum Eucalypti australe*, ist ein stark linksdrehendes Liquidum von 0,860 bis 0,880 specif. Gewicht. Dasselbe enthält nur kleine Mengen von Cineol (Eucalyptol), dagegen grosse Quantitäten von Terpenen, von 165 bis 180° C. siedend. Unter letzteren findet sich das bei 170° C. siedende Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Salpetrige Säure verwandelt das Links-Phellandren in ein rechtsdrehendes, bei 103° C. schmelzendes Nitrit: $C^{10}H^{16} . N^2O^3$.

Das *Oleum Eucalypti australe* unterscheidet sich von dem *Oleum Eucalypti verum* durch das Drehungsvermögen, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol (*Oleum Eucalypt. austr.* erfordert 15 Thle. Alkohol von 90 Proc. zur Lösung). Das Oel von *E. amygdalina* verpufft mit Jod und wird durch Natrium roth gefärbt.

Das ätherische Oel der Blätter von *Eucalyptus Bayleyana* (spec. Gew. 0,940*)

*) Diese und viele andere, die ätherischen Oele betreffenden Angaben sind den vortrefflichen Berichten der Fabrik ätherischer Oele von Schimmel u. Comp. (Gebr. Fritzsche) in Leipzig entnommen.

enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. Haemastoma* (specif. Gewicht 0,890) enthält Cymol: $C^{10}H^{14}$, Menthon: $C^{10}H^{18}O$, Cuminaldehyd: $C^{10}H^{12}O$; das von *E. maculata* (specif. Gewicht 0,90) und von *E. maculata var. citriodora* (specif. Gewicht 0,87 bis 0,905) enthalten Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. microcorys* (specif. Gewicht 0,935) enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. odorata* (specif. Gewicht 0,907) und von *E. oleosa* (specif. Gewicht 0,915 bis 0,925) enthalten Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Cuminaldehyd: $C^{10}H^{12}O$; das von *E. rostrata* (specif. Gewicht 0,924) enthält Valeriansäurealdehyd: $C^5H^{10}O$, und Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. Staigeriana* (specif. Gewicht 0,880) und von *Backhausia citriodora* (specif. Gewicht 0,90) enthalten Citral: $C^{10}H^{16}O$.

Muskatblüthenöl.

Macisöl, *Oleum Macidis*.

Das Muskatblüthenöl wird besonders in Ostindien, auf den Molukken und in China durch Destillation der frischen Muskatblüthe, dem Samenmantel der frischen Muskatnüsse (von *Myristica moschata*), mit Wasserdämpfen gewonnen. Die Ausbeute daran beträgt 10 bis 15 Proc. Das aus trockener Muskatblüthe dargestellte ätherische Oel (4 bis 8 Proc.) besitzt einen weniger feinen Geruch, als das aus frischem Material bereitete. Das Muskatblüthenöl ist ein farbloses oder blassgelbes, etwas dickflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehmem, der Muskatblüthe ähnlichem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,91 bis 0,93 bei 15° C. Es löst sich in 5 bis 6 Thln. Alkohol von 90 Proc., sowie in einem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff; ein weiterer Zusatz von Schwefelkohlenstoff verursacht eine Trübung. Das Muskatblüthenöl besteht zum Theil aus einem Gemisch von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, von denen das bei 160° C. siedende Macen identisch mit Pinen und der bei 175 bis 180° C. siedende Antheil identisch mit Dipenten ist. Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich erstere Verbindung zu einem in farblosen, campherartig riechenden, bei 125° C. schmelzenden Prismen krystallisirenden Chlorhydrat: $C^{10}H^{16} + HCl$. Die sauerstoffhaltigen, öligen Bestandtheile des Muskatblüthenöls enthalten Myristicol (s. unten) und 22 Proc. Myristicin: $C^{12}H^{14}O^3$, sowie geringe Mengen eines Phenols, welches mit Eisenchlorid eine grüne Farbe liefert.

Das Myristicin ist eine weisse, bei 30,5° C. schmelzende, bei 10 mm Druck bei 142 bis 149° C. siedende, muskatblüthenartig riechende Masse. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Myristicin in Myristicinaldehyd: $C^9H^8O^4$ (weisse, bei 130° C. schmelzende Nadeln), und in Myristinsäure: $C^9H^8O^5$, Methyl-Methylengallussäure (gelblichweisse, bei 208 bis 210° C. schmelzende Nadeln), über.

Bei längerem Stehen scheidet sich aus dem Macisöl ein Stearopten in Form von weissen Blättchen ab. Die Zusammensetzung desselben ist nicht sicher festgestellt.

Das Muskatblüthenöl findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit des Muskatblüthenöls ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specifische Gewicht, sowie durch die Löslichkeitsverhältnisse desselben in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff (s. oben).

M u s k a t n u s s ö l.

Oleum Myristicae aethereum, Oleum nucistae aethereum.

Das ätherische Oel der Muskatnuss, welches gewöhnlich durch Destillation der frischen Früchte gewonnen wird (Ausbeute 9 bis 10 Proc.), ist ein farbloses oder blassgelbes, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehm muskatnussartigem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,90 und 0,92. Dasselbe besteht zu etwa 70 Proc. aus einem bei 163 bis 164° C. siedenden Terpen: $C^{10}H^{16}$ (Pinen), etwa 15 Proc. eines zwischen 173 und 179° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$ (Limonen), und wenig Cymol: $C^{10}H^{14}$. Ausser diesen Kohlenwasserstoffen sind im Muskatnussöl noch folgende sauerstoffhaltige Körper gefunden worden: Myristicol: $C^{10}H^{16}O$, ein öliges, bei 212 bis 218° C. siedendes Liquidum; Myristicin: $C^{12}H^{14}O^3$ (s. oben), sowie ein bei 300° C. noch nicht flüchtiges Harz der Zusammensetzung $C^{40}H^{56}O^5$. Das Myristicol: $C^{10}H^{16}O$, wird durch wasserentziehende Agentien in Cymol: $C^{10}H^{14}$, durch Phosphorpentachlorid in die Verbindung $C^{10}H^{15}Cl$ verwandelt. Das bei längerer Aufbewahrung aus dem Muskatnussöl sich abscheidende Stearopten besteht aus Myristicinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$.

Das Muskatnussöl findet häufig an Stelle des Muskatblüthenöls Verwendung; es werde wie dieses geprüft.

Dostenöl: *Oleum Origani vulgaris*, wird durch Destillation der frischen oder getrockneten, blühenden Pflanze (*Origanum vulgare*) mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein farbloses oder blassgelbliches, dünnflüssiges, linksdrehendes Oel von gewürzhaftem Geruch und bitterlich gewürzhaftem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 16,5° C. 0,892. Es löst sich in einem gleichen Volum Alkohol von 90 Proc. Das Dostenöl besteht im Wesentlichen aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, von denen ein grosser Theil bei 161 bis 162° C. siedet. Ausserdem enthält es sauerstoffhaltige, bis jetzt nicht näher bekannte Bestandtheile und Spuren phenolartiger Körper, die durch Eisenchlorid zum Theil grün (Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$), zum Theil violett gefärbt werden.

Als kretisches Dostenöl, *Oleum Origani cretici* (Spanisch Hopfenöl), wird das ätherische Oel verschiedener in Kleinasien, Griechenland, Südfrankreich und Spanien wildwachsender Origanumarten, z. B. *Origanum hirtum*, *O. creticum*, in den Handel gebracht (Ausbeute 3,5 Proc.). Dasselbe bildet ein röthlich-gelbes, neutrales, nicht sehr dünnflüssiges, schwach linksdrehendes Oel von durchdringendem, gewürzhaftem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,920 bis 0,950. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Ausser Terpenen $C^{10}H^{16}$ vom Siedepunkt 172 bis 176° C. und wenig Cymol: $C^{10}H^{14}$, enthält dasselbe wechselnde Mengen (10 bis 80 Proc.) von Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (siehe S. 935), Linalool: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1103), und eine geringe Menge eines mit Eisenchlorid sich violett färbenden Phenols.

Sowohl das gewöhnliche als auch das kretische Dostenöl findet eine beschränkte Anwendung als äusserliches Arzneimittel. Ihre Reinheit ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Quendelöl, *Oleum Serpylli* (Feldpoleiöl, Feldthymianöl), wird durch Destillation des frischen oder getrockneten, blühenden Krautes von *Thymus Serpyllum* mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet ein farbloses oder gelblich

gefärbtes, dünnflüssiges, linksdrehendes Oel von angenehmem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,917 (Schimmel). In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Das Quendelöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Terpenen von verschiedenen Siedepunkten. Der Destillation unterworfen, fängt es gegen 180° C. an zu sieden und steigt alsdann der Siedepunkt langsam bis auf 350°. Bei der Destillation tritt etwas Essigsäure und, wie es scheint, auch etwas Buttersäure auf. Ausser einem durch Eisenchlorid violett gefärbt werdenden Phenol enthält das Quendelöl noch etwa 1 Proc. eines Gemisches von Thymol und Carvacrol.

Das Quendelöl dient als äusserliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch die äussere Beschaffenheit, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Majoranöl.

Oleum Majoranae.

Das getrocknete, blühende Majorankraut (von *Origanum Majorana*) liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1 Proc. eines hellgelben oder grünlichen, dünnflüssigen, rechtsdrehenden ätherischen Oels von eigenartigem Geruch und brennendem, minzartigem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,895 bis 0,910. Es löst sich in 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. Das Majoranöl enthält nach Beilstein ein bei 178° C. siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, welches weder mit Chlorwasserstoff, noch mit Wasser eine krystallisirbare Verbindung eingeht. Der bei 200 bis 220° C. übergehende Antheil entspricht der Formel $C^{15}H^{24}.H^{2}O$. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet das Majoranöl ein krystallisirbares Stearopten: $C^{14}H^{30}O^{5}$ (?), ab, welches durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt wird *).

Das Majoranöl findet eine beschränkte Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Das Ysopöl, *Oleum Hyssopi*, durch Destillation des blühenden Krautes von *Hyssopus officinalis* erhalten, ist ein grünlichgelbes, dünnflüssiges, linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruch und brennendem, campherartigem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,920. Es löst sich in 5 Thln. Alkohol von 90 Proc. Es besteht aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ und einem sauerstoffhaltigen Körper $C^{10}H^{16}O$.

Calmusöl.

Oleum Calami.

Aus den getrockneten Wurzelstöcken des Calmus (*Acorus Calamus*) können durch Destillation mit Wasserdämpfen 2 bis 2½ Proc. eines ziemlich dickflüssigen, gelb bis braungelb gefärbten, rechtsdrehenden Oels von aromatischem Geruch und brennendem, gewürzhaftem Geschmack gewonnen werden. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,960 bis 0,980. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Wird dasselbe der Destillation unter-

*) Nach Bruylants soll das Majoranöl 5 Proc. rechtsdrehenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, 85 Proc. eines Gemisches aus Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, und Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und 10 Proc. Harz enthalten. Die Hauptmenge des Oels soll bei 215 bis 220° C. überdestilliren.

worfen, so steigt der Siedepunkt von 140° C. allmälig auf 280° C. Aus dem zwischen 140 und 170° C. übergehenden Antheile lässt sich nach Kurbatow durch wiederholtes Fractioniren eine beträchtliche Menge eines bei 158 bis 159° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, isoliren, welches sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallinischen, gegen 65° C. schmelzenden Chlorhydrat verbindet. Die höher siedenden Antheile des Calmusöls entsprechen der Formel $C^{15}H^{24}$. Zwischen 250 und 255° C. geht ein bläulich gefärbtes Oel $(C^{10}H^{16})^n$ über, dessen Färbung jedoch beim Kochen mit Natrium verschwindet. Letzteres ist in Alkohol nur schwer löslich und besitzt nicht die Fähigkeit, sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden. Ausser obigen Terpenen enthält das Calmusöl noch wechselnde Mengen sauerstoffhaltiger, nicht näher bekannter Bestandtheile.

Das Calmusöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, das specifische Gewicht und durch die leichte Löslichkeit in Alkohol (s. oben). Ein Gehalt an Terpentinöl würde das Oel dünnflüssiger machen, das specifische Gewicht herabdrücken und die Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. vermindern.

Wachholderbeeröl.

Oleum baccarum Juniperi.

Die zerkleinerten, reifen Wachholderbeeren (von *Juniperus communis*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. eines dünnflüssigen, farblosen Oels von eigenartigem Geruch und von bitterlich balsamischem Geschmack. Deutsche Wachholderbeeren liefern 0,5 bis 0,7, italienische 1,1 bis 1,2, ungarische 1,0 bis 1,1 Proc. Oel. Das Wachholderbeeröl dreht den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17° C. 0,868; zweifach rectificirt 0,858 bei 15° C. (Schimmel). Es löst sich in 9 Thln. Alkohol von 90 Proc. Unter dem Einfluss von Luft und Licht verharzt es mit auffallender Schnelligkeit; es wird in Folge dessen dickflüssiger und leichter löslich in Alkohol. Das Wachholderbeeröl besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Terpenen verschiedenen Siedepunkts. In dem aus unreifen Beeren dargestellten Oel herrscht ein bei 155 bis 162° C. siedendes, mit dem Pinen identisches Terpen: $C^{10}H^{16}$, vor, während in dem Oel der reifen Beeren ein Terpen vom Siedepunkt 205° C. und Cardinen: $C^{15}H^{24}$, überwiegt. Aus Wachholderbeeröl, welches lange Zeit aufbewahrt ist, scheidet sich bisweilen ein Stearopten in tafelförmigen Krystallen aus. Chlorwasserstoff wird von dem Wachholderbeeröl reichlich absorbirt, ohne dass es jedoch ein krystallisirbares Chlorhydrat liefert.

Das Wachholderbeeröl findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Es dient ferner zur Darstellung des *Gin* oder *Genièvre*, eines wachholderbeeröl-haltigen Branntweins.

Die Reinheit des Wachholderbeeröls bekundet sich durch das Aeussere, den Geruch, den Geschmack (vergl. die allgemeinen Prüfungsmethoden der ätherischen Oele, S. 1082 u. f.) und durch das schwache Drehungsvermögen. Ein Zusatz von Terpentinöl würde letzteres mehr oder minder stark modificiren. In Schwefelkohlenstoff sei es in jedem Verhältniss klar löslich.

Mischt man nach G. Thoms einen Tropfen reinen Wachholderbeeröls mit 5 ccm Weingeist und einem Tropfen officineller Jodtinctur, so soll die Jodfärbung nach wenigen Secunden verschwinden. Bei Gegenwart von Wachholderholzöl oder Terpentinöl soll die Jodfärbung nicht verschwinden. Das Alter des Oels scheint jedoch nicht ohne Einfluss auf diese Reaction zu sein.

Wachholderholzöl, *Oleum ligni Juniperi*, wird durch Destillation des Holzes und der Zweige des Wachholderstrauchs mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, dem Terpentinöl sehr ähnliches Liquidum von wachholderbeerartigem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,870. Häufig besteht es nur aus Terpentinöl, welches über die Zweige oder Nadeln des Wachholderstrauches rectificirt wurde. Das Wachholderholzöl dient als äusserliches Volksarzneimittel.

Sadebaumöl.

Sevenbaumöl, *Oleum sabinae*.

Das Sadebaumöl wird durch Destillation der Zweigspitzen von *Juniperus Sabina* mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 3 bis 4 Proc.). Es bildet ein farbloses oder gelbliches, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes (+ 40 bis + 50° im 100 mm-Rohr) Liquidum von durchdringend widerlichem Geruch und brennend bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17,5° 0,895 bis 0,920. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Sadebaumöl enthält grosse Mengen eines zwischen 155 und 160° C. siedenden Terpens der Formel $C^{10}H^{16}$, Rechts-Pinen, sowie Cadinen: $C^{15}H^{24}$.

Das Sadebaumöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Pfefferöl, *Oleum Piperis*, durch Destillation des zerkleinerten schwarzen und weissen Pfeffers, der Früchte von *Piper nigrum*, gewonnen (Ausbeute 2,2 Proc.), ist ein gelbliches, dünnflüssiges Liquidum von scharfem, pfefferartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,880 bis 0,90. Es besteht fast vollständig aus einem bei 167,5° C. siedenden Terpen (Soubeiran und Capitaine). Eberhardt konnte das Pfefferöl durch Destillation in verschiedene Terpene zerlegen. 1 Thl. von 160 bis 170°, 2 Thle. von 170 bis 176°, ½ Thl. von 176 bis 180°, ½ Thl. von 180 bis 190°, 1¼ Thle. von 190 bis 250° und ½ Thl. von 250 bis 310° C. siedend. Ueber 310° C. verblieb ein brauner, zäher Rückstand. Das unter 176° C. siedende Terpen lieferte Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, das bei 176 bis 180° C. siedende Terpen gab ein bei 123° C. schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}.Br^4$. Nach neueren Untersuchungen enthält das Pfefferöl Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Cadinen: $C^{15}H^{24}$.

Das ätherische Oel des langen Pfeffers, *Piper longum*, hat ein specifisches Gewicht von 0,861 bei 15° C. und siedet zwischen 250 und 300° C. Das Oel des japanischen Pfeffers, *Xanthoxylum piperatum*, enthält Citral: $C^{10}H^{16}O$. Specifisches Gewicht 0,973 bei 15° C.; Siedepunkt 160 bis 225° C.

Cardamomenöl, *Oleum seminis Cardamomi*, wird durch Destillation der Samen von *Elettaria Cardamomum* gewonnen (Ausbeute 4 bis 5 Proc.). Es ist ein blass-grünlich gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von gewürzhaftem, campherartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,902. Es löst sich in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. noch nicht ganz klar. Das Cardamomenöl fängt bei 164° C. an zu sieden, die Hauptmenge desselben geht zwischen 170 und 220° C. über. Es enthält ein Terpen, dessen Siedepunkt dem des Limonens oder des Dipentens nahe liegt (170 bis 178° und 178 bis 182° C.), welches mit Chlorwasserstoff ein bei 52° C. schmelzendes Dihydrochlorat: $C^{10}H^{16}.2HCl$, liefert. Ferner enthält das Cardamomenöl Terpinen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedepunkt 179 bis 182° C., sowie einen sauerstoffhaltigen, zwischen 205 und 220° C. siedenden, vielleicht mit Terpineol identischen Körper: $C^{10}H^{18}O$. Der harzartige Destillationsrückstand enthält eine krystallinische,

bei 60 bis 61° C. schmelzende Verbindung, der wässerige Vorlauf des Destillats Ameisensäure und Essigsäure. Das Cardamomöl findet in der Liqueurfabrikation Verwendung.

Ingweröl, *Oleum Zingiberis*, durch Destillation der Wurzel von *Zingiber officinale* gewonnen, ist ein blassgelbes, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem Ingwergeruch und brennendem, aromatischem Geschmack. Ausbeute etwa 2 Proc. Bei 15° C. besitzt es ein specifisches Gewicht von 0,882. Es löst sich in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. noch nicht klar auf. Seiner Zusammensetzung nach scheint es ausser Camphen und Phellandren im Wesentlichen aus einem Terpen der Formel $C^{15}H^{24}$ zu bestehen. Das Ingweröl dient zur Herstellung von Liqueuren.

Myrtenöl, *Oleum Myrtae*, wird durch Destillation der Blätter von *Myrtus communis* mit Wasserdämpfen gewonnen. Das spanische Myrtenöl ist ein hellgelbes, eigenartig riechendes, stark rechtsdrehendes Liquidum von 0,910 specifischem Gewicht bei 16° C. Dasselbe enthält grosse Mengen von Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedepunkt 158 bis 162° C., beträchtliche Mengen von Dipenten: $C^{10}H^{16}$, vom Siedepunkt 175 bis 176° C. und von Cineol: $C^{10}H^{18}O$, vom Siedepunkt 176° C. (s. dort), geringe Mengen eines Camphers: $C^{10}H^{16}O$, sowie höher siedende, nicht näher untersuchte Terpene und andere Körper.

Das sogenannte „Myrtol" besteht aus einem Gemenge von Rechts-Pinen und Cineol. Dasselbe dient als Antisepticum.

Das korsikanische Myrtenöl besitzt einen feineren Geruch als das spanische. Das ätherische Oel von *Myrtus Cheken* besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,8795. Es enthält 75 Proc. Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, 15 Proc. Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und 10 Proc. höher (220 bis 280° C.) siedende Producte. Sonst enthalten die Chekenblätter 0,08 Proc. Chekenon: $C^{20}H^{24}O^4$, welches gelbliche, sechsseitige, sehr schwer lösliche, bei 204,5° C. schmelzende Prismen bildet, 0,07 Proc. Chekenin: $C^{12}H^{12}O^3$, welches in gelblichen, bei 224,5° C. schmelzenden, rhombischen Täfelchen krystallisirt, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schwarz-violett gefärbt wird, sowie geringe Mengen von olivenfarbenem, krystallisirbarem Chekenetin: $C^{22}H^{14}O^{12} + 2H^2O$, und Chekenbitter.

Pilocarpusöl, das ätherische Oel der Blätter von *Pilocarpus officinalis*, besteht aus Pilocarpen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedepunkt 178° C., welches mit Chlorwasserstoff ein bei 50° C. schmelzendes Dihydrochlorat: $C^{10}H^{16}.2HCl$, liefert, und einem bei 250 bis 251° C. siedenden Oel.

Das Jaborandiblätteröl, das ätherische Oel der Blätter von *Pilocarpus pinnatifolius* (0,4 Proc.) hat ein specifisches Gewicht von 0,875; es siedet bei 180 bis 290° C. Der Destillationsrückstand enthält einen paraffinartigen, bei 27 bis 28° C. schmelzenden Körper.

Bernsteinöl.

Oleum Succini.

Das bei der Darstellung der Bernsteinsäure durch trockene Destillation des Bernsteins auftretende Oel (etwa 20 Proc.) — rohes Bernsteinöl, *Oleum succini crudum* — bildet ein dunkelbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum von unangenehmem, penetrantem Geruch. Das rohe Oel ist ein Gemisch aus Terpenen und harzartigen, sauerstoffhaltigen Substanzen. Die saure Reaction

desselben rührt von einer geringen Beimengung von Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und vielleicht auch von Valeriansäure und Capronsäure her.

Das rectificirte Bernsteinöl, *Oleum succini rectificatum*, wird aus dem rohen durch Destillation mit Wasserdämpfen, entsprechend dem *Oleum terebinthinae rectificatum* (s. S. 1092), gewonnen. Häufig fügt man dem rohen Oel vor der Rectification noch eine gleiche Gewichtsmenge Kohle zu. Das rectificirte Bernsteinöl ist eine blassgelb gefärbte, leicht bewegliche, optisch inactive oder schwach rechtsdrehende Flüssigkeit von eigenartigem, nicht angenehmem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,86 und 0,89. Es löst sich in 10 bis 12 Thln. Alkohol von 90 Proc. Wird es der Destillation unterworfen, so fängt es gegen 120° C. an zu sieden; allmälig steigt alsdann der Siedepunkt bis gegen 300° C., ohne bei irgend einer Temperatur einige Zeit constant zu bleiben. Das rectificirte Bernsteinöl besteht im Wesentlichen aus einem Terpengemenge $(C^{10}H^{16})^n$, dessen Einzelbestandtheile trotz verschiedener Siedepunkte nicht durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Auch Hydroverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Hydroxylol: $C^6H^{10}(CH^3)^2$, scheinen in dem Bernsteinöl enthalten zu sein. Mit Chlorwasserstoff scheinen sich die Terpene des Bernsteinöls nicht zu verbinden. Starke Salpetersäure zersetzt das Bernsteinöl mit grosser Heftigkeit; durch Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure (3 Thle. von 1,23 specif. Gewicht auf 1 Thl. rectificirtes Bernsteinöl) bildet sich ein rothgelbes, terpentinartiges Harz, welches wegen seines moschusartigen Geruches zeitweilig als künstlicher Moschus Verwendung gefunden hat.

Das Bernsteinöl findet nur noch selten eine Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Das Wasserfenchelöl, aus den Samen von *Oenanthe Phellandrium* (1,3 Proc.) gewonnen. Specif. Gewicht 0,870 bis 0,890 bei 17° C.; löslich in 6 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Wasserfenchelöl besteht im Wesentlichen aus dem gegen 170° C. siedenden Rechts-Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Ausserdem enthält es Pinen oder Dipenten. Wird das Rechts-Phellandren mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit und Essigsäure geschüttelt, so verwandelt es sich in farblose, bei 103° C. schmelzende Nadeln von linksdrehendem Phellandrennitrit: $C^{10}H^{16}.N^2O^3$. Zur Reinigung letzterer Verbindung wird dieselbe mit Wasser und dann mit Methylalkohol gewaschen, gepresst, in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Durch mehrstündiges Stehen mit concentrirtem Ammoniak geht das Phellandrennitrit in flüssiges Nitrophellandren: $C^{10}H^{15}.NO^2$, und die in die bei 73 bis 74° C. schmelzende Verbindung $C^{10}H^{17}N^3O^4$ über. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird das Phellandrennitrit in flüssiges Diamidophellandren: $C^{10}H^{16}(NH^2)^2$, verwandelt. Wird das linksdrehende Phellandrennitrit mit rechtsdrehendem Phellandrennitrit (siehe S. 1109) zusammengebracht, so resultirt optisch inactives Phellandrennitrit.

Die Zahl der ätherischen Oele, welche im Wesentlichen aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ besteht, ist jedenfalls eine weit grössere, als es nach den im Vorstehenden gemachten Erörterungen der Fall zu sein scheint. Die Kenntniss derselben ist jedoch bisher eine so lückenhafte, dass sich vorläufig über deren chemische und meist auch physikalische Eigenschaften kaum positive Angaben machen lassen. Zu diesen ätherischen Oelen zählt z. B.:

Erigeronöl, aus *Erigeron canadense* dargestellt, besteht im Wesentlichen aus Limonen: $C^{10}H^{16}$, Siedepunkt 175°; specif. Gewicht 0,855 bis 0,885 bei 15° C.

Erecthidisöl besteht fast nur aus Terpenen: $C^{10}H^{16}$, bei 175° C. siedend und $(C^{10}H^{16})^n$ bei 240 bis 310° C. siedend.

Hanföl, aus den Blättern von *Cannabis sativa* dargestellt, enthält Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$.

Pappelöl, aus den Knospen von *Populus nigra* dargestellt (0,5 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,9002 bei 15° C. Es siedet bei 260 bis 261° C. Enthält Polyterpene: $(C^5H^8)^n$.

Das Oel der Nadeln von *Sequoia gigantea* enthält ein bei 155° C. siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, Sequojen: $C^{13}H^{10}$, Schmelzp. 105° C. und ein Oel $C^{20}H^{18}O^3$. Das Oel der Blätter und der jungen Zweige der Cypresse, *Cupressus sempervirens* (Ausbeute 0,6 Proc.), zeigt ein specifisches Gewicht von 0,887 bei 15° C.

Das Sellerieöl, aus dem Kraut (0,2 Proc.) und Samen (3 Proc.) von *Apium graveolens* dargestellt. Das specifische Gewicht des Selleriekrautöls beträgt bei 15° C. 0,876; löslich in 4 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das specifische Gewicht des Selleriesamenöls, welches Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, enthält, beträgt 0,88 bis 0,89 bei 15° C. Stark rechtsdrehend: + 68° im 100 mm-Rohr (Schimmel).

Das Bohnenkrautöl, Pfefferkrautöl, aus dem blühenden Kraut von *Satureja hortensis* gewonnen. Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,867; noch nicht vollständig in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich. Nach Jahns besitzt das aus trockenem Kraut dargestellte Oel ein specifisches Gewicht von 0,898 bei 15° C. und besteht aus 50 Proc. eines bei 178 bis 180° C. siedenden Terpens, 20 Proc. Cymol: $C^{10}H^{14}$, 30 Proc. Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 935), und Spuren eines durch Eisenchlorid violett gefärbt werdenden Phenols.

Das ätherische Oel von *Satureja montana*, einer in den Seealpen wachsenden Pflanze, besitzt bei 17° C. ein specifisches Gewicht von 0,8394. Neben Terpenen vom Siedepunkt 172 bis 175° C. und 180 bis 185° C. enthält es 30 bis 40 Proc. Carvacrol (s. S. 935).

Das ätherische Oel von *Satureja Thymbra*, einer in Spanien wachsenden Pflanze, besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,905. Es enthält grosse Mengen von Cymol: $C^{10}H^{14}$, etwa 19 Proc. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, sowie Pinen, Dipenten und Essigsäure-Borneoläther: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (s. dort).

Das Bergpetersilienöl, aus dem frischen Kraut von *Athamanta Oreoselinum* erhalten. Specif. Gewicht 0,85 bis 0,86. (Nach Schnedermann und Winkler: specif. Gewicht 0,843, Siedepunkt 163° C.)

Das Meisterwurzelöl, aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* dargestellt. (Ausbeute 0,8 Proc.). Specif. Gewicht 0,877. Es siedet zwischen 170 und 190° C.

Das Liebstöckelwurzelöl, aus der Wurzel von *Levisticum officinale* (0,6 Proc.) gewonnen. Specif. Gewicht 1,03 bis 1,04 bei 15° C. (Schimmel). Das Oel der Levisticumfrüchte besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,935, das der Blätter von 0,928.

Das Alantwurzelöl, aus der Wurzel von *Inula Helenium* dargestellt (Ausbeute 1,3 bis 2 Proc.), ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Dasselbe enthält Helenin und Alantsäure (s. dort).

Lorbeeröl, *Oleum Lauri aetherum*, ist zu etwa 1 Proc. in den Früchten, zu 2,4 Proc. in den Blättern von *Laurus nobilis* enthalten. Das Oel der Früchte besitzt ein specifisches Gewicht von 0,925 bei 15° C.; enthält ein bei 164° C. siedendes, linksdrehendes Terpen: $C^{10}H^{16}$ (Pinen), ein bei 250° C. siedendes, linksdrehendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. dort) und zuweilen geringe Mengen von Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$. Das Oel der Lorbeerblätter besitzt ein specifisches Gewicht von 0,924 bei 16° C.; es enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und vielleicht Anethol: $C^{10}H^{12}O$, und andere Bestandtheile.

Das ätherische Oel der Blätter des californischen Lorbeers (*Oreodaphne californica*), Ausbeute 7,6 Proc., specif. Gewicht 0,947 bei 15° C., soll einen bei 167 bis 168° C. siedenden Antheil: $2C^{10}H^{16} + H^2O$ (?), sowie bei 215 bis 216° C. siedendes Umbellol: $C^8H^{12}O$, enthalten. Nach anderen Angaben enthält es Cineol: $C^{10}H^{18}O$.

II. Sauerstoffreiche ätherische Oele.

Die sauerstoffreichen ätherischen Oele bestehen aus einem Gemenge von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, in welchem letztere den überwiegenden Bestandtheil ausmachen. Sind diese sauerstoffhaltigen Bestandtheile fest und krystallisirbar, so scheiden sie sich in der Kälte aus den betreffenden Oelen in Gestalt von Stearoptenen oder Camphern ab, sind dieselben dagegen flüssig, so erfolgt auch bei starker Abkühlung eine derartige Abscheidung nicht. Ihrer chemischen Natur nach erscheinen die sauerstoffhaltigen Bestandtheile der ätherischen Oele zum Theil als Oxydationsproducte, zum Theil als Hydrate von Terpenen. Das specifische Gewicht und der Siedepunkt der sauerstoffreichen ätherischen Oele ist beträchtlich höher, das Rotationsvermögen dagegen beträchtlich schwächer als das der Terpene. In Alkohol von 90 Proc. lösen sich dieselben im Allgemeinen leichter als die Terpene. Jod wirkt auf die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele im Allgemeinen nur wenig ein.

Anisöl.
Oleum Anisi.

Die Samen von *Pimpinella Anisum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 2 bis 3 Proc. eines farblosen oder blass-gelblichen, etwas dickflüssigen, schwach linksdrehenden ätherischen Oels von angenehmem Anisgeruch und mildem, süssem Geschmack. Die besten Sorten werden in Südrussland gewonnen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,985. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Beim Abkühlen, häufig schon bei einer Temperatur von + 10° C., erstarrt es zu einer weissen, strahlig- oder blätterig-krystallinischen Masse, welche erst gegen 17° C. sich wieder vollständig verflüssigt. Bei längerer Aufbewahrung im Sonnenlicht, sowie in mangelhaft verschlossenen Gefässen wird das Anisöl dickflüssiger und verliert dann die Fähigkeit, schon bei + 10° C. zu erstarren.

Das Anisöl enthält etwa 90 Proc. festen Anethols: $C^{10}H^{12}O$, und etwa 10 Proc. eines Gemisches aus flüssigem Anethol: $C^{10}H^{12}O$ (Estragol, siehe S. 1121) mit einem dem Terpentinöl isomeren, linksdrehenden Terpen: $C^{10}H^{16}$.

Sowohl das feste als auch das flüssige Anethol ist optisch inactiv; das geringe Rotationsvermögen, welches das Anisöl zeigt, kommt somit nur dem darin enthaltenen Terpen $C^{10}H^{16}$ zu.

Das feste Anethol, der Hauptbestandtheil des Anisöls, kann aus letzterem leicht durch wiederholtes starkes Abpressen des erstarrten Oels zwischen Fliesspapier, oder durch Umkrystallisation des hierbei verbleibenden Rückstands aus warmem Weingeist erhalten werden. Bei der Rectification des Anisöls geht das feste Anethol zwischen 230 und 234° C. über. Das Anethol bildet weisse, glänzende, anisartig riechende Krystalle, welche bei + 21 bis 22° C. schmelzen und bei 232° C. sieden. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 12° C. 1,014, bei 25° C. 0,985. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich, in Wasser dagegen nahezu unlöslich. Bei längerer Aufbewahrung verflüssigt sich bisweilen das Anethol schon unterhalb seines Schmelzpunkts und erstarrt dann selbst weit unter 0° nicht wieder. Eine ähnliche Erscheinung zeigt das Anethol, wenn es im geschmolzenen Zustand der Luft ausgesetzt wird. Seiner chemischen Natur nach ist das feste Anethol als der Methyläther des Para-Propenylphenols, oder als Anisol, in welchem ein Atom Wasserstoff des Benzolkerns durch die Propenylgruppe: $-CH{=}CH-CH^3$, ersetzt ist, aufzufassen:

$$C^6H^4\begin{cases}OH & (1)\\ CH{=}CH-CH^3 & (4)\end{cases}$$
Para-Propenylphenol

$$C^6H^5.OCH^3$$
Anisol

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3 & (1)\\ CH{=}CH-CH^3 & (4)\end{cases}$$
Anethol

$$C^6H^4\begin{cases}O.CH^3 & (1)\\ CH^2-CH{=}CH^2 & (4)\end{cases}$$
Estragol.

Künstlich wird das Anethol erhalten durch Erhitzen von Methoxy-Phenylcrotonsäure auf 220 bis 240° C., sowie durch Erhitzen von Estragol (Methylchavicol) mit alkoholischer Kalilauge, wodurch die Allylgruppe in die Propenylgruppe übergeht.

Wird das Anethol oder auch das Anisöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure gemischt, so färbt es sich unter beträchtlicher Erwärmung schön roth. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung und es scheidet sich gleichzeitig das mit dem Anethol polymere Anisoïn als eine harzartige, in Alkohol wenig lösliche, nur schwierig krystallisirende Masse aus. Das Anisoïn wird aus dem Anethol auch gebildet bei der Einwirkung von Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Zinnchlorid, Antimonchlorür, Jod-Jodkalium etc. In der drei- bis vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anethol (auch das Anisöl) vollständig zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser das Anethol nur zum Theil wieder abscheidet, während ein anderer Theil als Anetholsulfosäure: $C^{10}H^{11}O.SO^3H$, in Lösung bleibt. Die Salze letzterer Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Fügt man Natriumnitrit zu einer Lösung von Anethol in Eisessig, so werden die Verbindungen $C^{10}H^{12}O.N^2O^3$ und $C^{10}H^{10}O.N^2O^2$ gebildet, von denen die letztere bei 97° C. schmilzt. Die erstere Verbindung geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in die Base $C^{10}H^{12}O\begin{cases}OH\\ NH^2\end{cases}$, über; die letztere Verbindung wird durch Zinkpulver und Essigsäure in das in glänzenden, bei 125° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Diisonitrosoanethol: $C^{10}H^{10}O(N.OH)^2$, verwandelt. Auch mit Nitrosylchlorid: NOCl, geht das Anethol eine Verbindung ein.

Durch Kochen mit der sechsfachen Menge Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,26 wird das Anethol in Anisaldehyd (s. S. 962), Aniscampher und in Essigsäure verwandelt:

$$2C^{10}H^{12}O + 2H^2O + O = C^2H^4O^2 + C^8H^8O^2 + C^{10}H^{16}O$$
Anethol — Essigsäure — Anisaldehyd — Aniscampher.

Das Anisaldehyd dient als Aubépine zu Parfümerien.

Der Aniscampher: $C^{10}H^{16}O$, bildet eine farblose, bei 190 bis 193° C. siedende Flüssigkeit, welche durch Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure leicht in Anissäure übergeht. Letztere Säure wird in reichlicher Menge gebildet, wenn Anethol oder Anisöl direct mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt werden (s. S. 1005).

Mit trockenem Chlorwasserstoff verbindet sich das Anethol zu einem flüssigen, wenig beständigen Chlorhydrat: $C^{10}H^{12}O + HCl$. Bromdampf führt das Anethol in Tribromanethol: $C^{10}H^9Br^3O$, welches sich aus siedendem Aether in farblosen, bei 107,5° C. schmelzenden Krystallen abscheidet, über. Wird das Anethol vor dem Zusatz von Brom mit Aether stark verdünnt, so wird neben obiger Verbindung auch Anetholbromid: $C^{10}H^{12}OBr^2$, als eine ölige, allmälig krystallinisch erstarrende, Flüssigkeit gebildet.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht das Anethol in Para-Propenylphenol: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH{=}CH{-}CH^3\end{cases}$ (Anol), über. Nach der Abscheidung durch Salzsäure und Umkrystallisation aus heissem Wasser bildet letzteres glänzende, bei 93° C. schmelzende Blättchen.

Wird Anethol mit der 3½fachen Menge Chlorzink zusammengerieben und die Masse alsdann der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt, so destillirt Metanetholcampher: $C^{10}H^{12}O$, über. Letztere, mit dem Anethol isomere oder polymere Verbindung, bildet geruchlose, bei 132° C. schmelzende, farblose Krystalle. Ein weiteres Polymerisationsproduct des Anethols: Photoanethol: $(C^{10}H^{12}O)^n$, wird gebildet, wenn Anethol mehrere Monate lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Dasselbe destillirt gegen 296° C. über, und scheidet sich aus Alkohol in farblosen, geruchlosen, bei 207° C. schmelzenden, glänzenden Tafeln aus.

Das Anisöl findet als innerliches und äusserliches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Anisöls ergiebt sich durch das Aeussere, den angenehmen Geruch, den milden, süssen Geschmack (vergl. S. 1083), das leichte Erstarren gegen + 10° C., das specifische Gewicht und das sehr schwache Rotationsvermögen. Das durch Destillation der Anisspreu dargestellte ätherische Oel besitzt einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als das aus Anissamen gewonnene. Da das ätherische Oel der Anisspreu reicher an Anethol ist als das der Anissamen, so pflegt es gewöhnlich schon bei + 15° C. zu erstarren. Ein Zusatz von Terpentinöl würde unter Umständen das Rotationsvermögen beeinflussen und die Krystallisationsfähigkeit sowohl, als auch die Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. vermindern. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden siehe S. 1082 u. f.

Sternanisöl, *Oleum Anisi stellati*, wird durch Destillation der Samen von *Illicum anisatum* mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 4 bis 5 Proc.). Es ist ein blass-gelbliches, dem Anisöl an Geruch und Geschmack sehr ähnliches Oel. Es unterscheidet sich von letzterem nur unwesentlich in der Zusammensetzung, sowie im Geruch und im Geschmack. Zuweilen erstarrt es etwas langsamer als das gewöhnliche Anisöl. Das Sternanisöl enthält neben Anethol geringe Mengen Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, kleine Mengen von Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, Spuren von Anissäure: $C^8H^8O^3$, und von phenolartigen Körpern (Aethylhydrochinon: $C^6H^4(O.C^2H^5)OH$, siehe S. 942).

Die Blätter und Früchte von *Illicium religiosum* enthalten ein ätherisches Oel, welches sich aus einem bei 170° C. siedenden Terpene: $C^{10}H^{16}$, sowie aus Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, und Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, zusammensetzt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,985.

Fenchelöl.

Oleum Foeniculi.

Die Samen von *Foeniculum capillaceum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen, je nach der Sorte, 3 bis 6 Proc. ätherischen Oels. Dasselbe ist ein farbloses oder schwach gelbliches, ziemlich dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehm-süsslichem, fenchelartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,970. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Fenchelöl ist in seiner chemischen Zusammensetzung dem Anisöl ähnlich. Der krystallisirbare, gewöhnlich erst unter 0° sich ausscheidende Antheil des Oels besteht aus Anethol: $C^{10}H^{12}O$, der flüssige Antheil theils aus einem Keton, dem Rechts-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$ (r-Fenchol), theils aus einem mit Rechts-Phellandren identischen Terpen $C^{10}H^{16}$. Da die Menge der letzteren Verbindungen eine ziemlich beträchtliche ist, so ist auch das Rotationsvermögen des Fenchelöls ein weit stärkeres als das des Anisöls. Einige Fenchelöle enthalten auch etwas Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, und Dipenten: $C^{10}H^{16}$.

Das r-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, bildet eine campherartig riechende Flüssigkeit, welche bei 190 bis 193° C. siedet und bei 23° C. ein specifisches Gewicht von 0,934 besitzt. Selbst bei starker Abkühlung wird es nicht fest. Hydroxylamin führt es in das bei 148 bis 149° C. schmelzende r-Fenchonoxim: $C^{10}H^{16}N.OH$, über. Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung geht das r-Fenchon in Links-Fenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Schmelzp. 40,5° C. über. PCl^5 verwandelt letzteren in flüssiges Fenchylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$.

Das Fenchelöl dient als innerliches Arzneimittel.

Prüfung. Die Reinheit des Fenchelöls ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, den Geschmack, das specifische Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Das Fenchelspreuöl ist von dunklerer Farbe und besitzt einen weniger angenehmen Geruch und einen etwas kratzenden Geschmack. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden s. S. 1082 u. f.

Estragonöl, durch Destillation der Blätter von *Artemisia Dracunculus* erhalten, besteht aus einem Gemisch von Estragol: $C^{10}H^{12}O$, und Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$. Schwach rechtsdrehend. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,936.

Das mit dem Anethol isomere Estragol (s. S. 1119) bildet ein farbloses, bei 215 bis 216° C. siedendes Liquidum von 0,9325 specif. Gewicht bei 15° C. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Anethol über.

Dillöl, aus den Samen von *Anethum graveolens* durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten (Ausbeute 3 bis 4 Proc.), bildet ein blassgelbes, eigenartig riechendes, brennend schmeckendes, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum von 0,905 bis 0,915 specif. Gewicht bei 15° C. Es löst sich in ½ Thl. Alkohol von 90 Proc. Das Dillöl besteht aus etwa 10 Proc. eines Terpens $C^{10}H^{16}$ vom Siedepunkt 155 bis 160° C., 60 Proc. eines bei 170 bis 175° C. siedenden, mit Limonen identischen Terpens $C^{10}H^{16}$ und 30 Proc. Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 934).

Petersilienöl, durch Destillation der Samen von *Apium Petroselinum* mit Wasserdämpfen erhalten (etwa 3 Proc.), ist ein farbloses oder blassgrün-

liches, ziemlich dickflüssiges, linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruch und gewürzhaft-brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt je nach dem Gehalt an Stearopten zwischen 0,950 und 1,050. Es löst sich nicht vollständig klar in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Petersilienöl lässt sich durch directe Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen in einen leichter flüchtigen und in einen schwer flüchtigen Antheil zerlegen. Ersterer besteht im Wesentlichen aus einem linksdrehenden, zwischen 160 und 164° C. siedenden Terpen $C^{10}H^{16}$, letzterer aus Petersiliencampher (Apiol). Der Petersiliencampher: $C^{12}H^{14}O^{4}$, welcher den Petersiliensamen auch durch Alkohol entzogen werden kann, bildet nadelförmige, bei 30° C. schmelzende, nicht ohne Zersetzung flüchtige (gegen 300° C.) Krystalle (s. Apiol).

Kümmelöl.

Oleum Carvi.

Das Kümmelöl wird durch Destillation der Samen von *Carum Carvi* mit Wasserdämpfen in einer Menge von 3 bis 7 Proc. gewonnen. Dasselbe bildet ein farbloses, dünnflüssiges, rechtsdrehendes (+75 bis 85° im 100 mm-Rohr) Liquidum von starkem, kümmelartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,900 und 0,910 bei 15° C. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältniss mischbar. Das Kümmelöl besteht zu 50 und mehr Procent aus einem bei 175° C. siedenden, nicht kümmelartig riechenden Terpen $C^{10}H^{16}$, dem mit dem Limonen identischen, rechtsdrehenden Carven, und bis zu 50 Proc. aus Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 934). Das Carven vereinigt sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallisirbaren, bei 50° C. schmelzenden Chlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure (siehe S. 1095) geht das Carven in rechtsdrehendes Carvennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, Schmelzp. 103° C., über, welches durch alkoholische Kalilauge in linksdrehendes Carvoxim: $C^{10}H^{16}NO$, verwandelt wird (Schmelzp. 72° C.). Letzteres ist physikalisch isomer mit dem aus dem Carvol darstellbaren, rechtsdrehenden Carvoxim (s. S. 935). Durch Zusammenbringen gleicher Mengen Rechts- und Links-Carvoxim entsteht optisch inactives, bei 93° C. schmelzendes Nitrosodipenten: $C^{10}H^{16}NO$ (s. S. 1089).

Das Kümmelöl findet nur beschränkte arzneiliche, jedoch ausgedehnte technische Anwendung (zur Liqueurfabrikation, zum Parfümiren von Seifen etc.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kümmelöls ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, den Geruch, den Geschmack, das specifische Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Das aus Kümmelspreu gewonnene Oel besitzt ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht und einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack, als das aus den Samen dargestellte. Ausser der Bestimmung des specifischen Gewichts ist bei der Prüfung des Kümmelöls auch die Bestimmung des Siedepunkts, bezüglich die Ermittelung des Mengenverhältnisses von Carven und Carvol von Interesse, da bisweilen der Kümmel nur einer kurzen, nicht erschöpfenden Destillation unterworfen wird, um alsdann von Neuem getrocknet und wieder in den Handel gebracht zu werden. Ein derartiges Oel besteht alsdann besonders aus dem specifisch leichten (0,849 bei 15° C.), bei 173 bis 175° C. siedenden Carven, während der eigentliche Träger des Aromas, das specifisch schwere (0,960 bei 18° C.), bei 224 bis 225° C. siedende Carvol zum grossen Theil in den Samen noch zurückbleibt.

Nach der *Pharm. germ.*, *Ed. III*, soll nur der höher siedende, schwerere Antheil des ätherischen Kümmelöls als eine farblose oder blassgelbe, bei 224° C. siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,960 zur arzneilichen Anwendung kommen. Letzteres Oel (Carvol) soll mit gleich viel Alkohol verdünnt durch einen Tropfen Eisenchloridlösung entweder gar nicht oder schwach röthlich bis violett gefärbt werden.

Corianderöl, *Oleum Coriandri*, ist in den Samen von *Coriandrum sativum* in einer Menge von etwa 0,5 bis 0,85 Proc. enthalten. Dasselbe bildet ein blassgelbliches oder farbloses, dünnflüssiges, schwach rechtsdrehendes Liquidum, welches in hohem Maasse den Geruch und den Geschmack des Corianders besitzt. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,870 und 0,880. Mit Alkohol von 90 Proc. mischt es sich in jedem Mengenverhältniss. Das Corianderöl besteht der Hauptmenge nach aus dem bei 196 bis 198° C. siedenden Rechts-Linalool: $C^{10}H^{18}O$ (s. dort), Coriandrol; ferner enthält es Pinen: $C^{10}H^{16}$, und andere Terpene.

Heracleumöl. Die Früchte von *Heracleum spondylium* und von *H. giganteum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen ätherische Oele, welche im Wesentlichen aus Gemischen von zusammengesetzten Aethern bestehen. Das Mengenverhältniss und zum Theil auch die Natur dieser Ester wird beeinflusst von dem Reifestadium, in welchem sich die betreffenden Früchte befinden.

Das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum spondylium* ist ein blassgelbes, angenehm riechendes, schwach sauer reagirendes Liquidum von 0,86 specif. Gewicht bei 20° C. Dasselbe fängt bei 80° C. an zu sieden, allmälig steigt der Siedepunkt jedoch bis über 300° C. Die unter 175° C. siedenden Antheile bestehen aus Buttersäure- und Essigsäure-Aethyläther und -Hexyläther; die zwischen 190 und 195° C. siedenden aus Octylalkohol; die zwischen 203 und 208° C. siedenden (Hauptmenge des Oels) aus Essigsäure-Octyläther; die zwischen 210 und 240° C. siedenden aus Essigsäure- und Capronsäure-Octyläther; die zwischen 240 und 270° C. siedenden aus Capronsäure-Octyläther und die über 270° C. siedenden aus Octyläther der Caprin-, Laurin- und anderer Fettsäuren.

Das neben dem ätherischen Oel resultirende wässerige Destillat enthält Methyl- und Aethylalkohol, sowie Essigsäure und Capronsäure.

Das ätherische Oel von *Heracleum giganteum* enthält in dem zwischen 130 und 170° siedenden Antheile Buttersäure- und Essigsäure-Aethyläther, sowie in der zwischen 200 und 206° C. übergehenden Hauptmenge Essigsäure-Octyläther und Buttersäure-Hexyläther.

Das ätherische Oel der Früchte von *Pastinaca sativa* besitzt bei 17,5° C. ein specifisches Gewicht von 0,8672. Es enthält als wesentlichsten Bestandtheil Buttersäure-Octyläther.

Nelkenöl.

Oleum Caryophyllorum.

Die getrockneten Blüthenknospen des Nelkenbaums, *Caryophyllus aromatica*, welche als Gewürznelken in den Handel kommen, enthalten bis zu 20 Proc ätherischen Oels. Letzteres wird daraus, theils durch Destillation mit Wasserdämpfen, theils durch Extraction mittelst Petroleumäther gewonnen. Das Nelkenöl bildet im frisch rectificirten Zustand ein blassgelbliches, allmälig sich gelb bis bräunlich färbendes, dickflüssiges, optisch inactives oder schwach linksdrehendes Liquidum, welches in hohem Grade den Geruch und brennenden Geschmack der Gewürznelken besitzt. Sein specifisches Gewicht schwankt

zwischen 1,060 und 1,070. Es siedet bei ungefähr 250° C. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss; mit Schwefelkohlenstoff liefert es ein trübes Gemisch.

Das Nelkenöl besteht hauptsächlich aus Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, dem wechselnde Mengen eines sehr schwach linksdrehenden, bei 259° C. siedenden Terpens der Formel $C^{15}H^{24}$: Caryophyllen, beigemengt sind. Letzterer Kohlenwasserstoff geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen meist zuerst über; wegen seines im Vergleich zum Eugenol niedrigen specifischen Gewichts (0,9085 bei 15° C.) pflegt dieser Theil des Nelkenöls als leichtes Nelkenöl, wegen seiner geringen Reactionsfähigkeit auch wohl als indifferentes Nelkenöl bezeichnet zu werden. Zur Trennung dieses Kohlenwasserstoffs vom Eugenol, bezüglich zur Reindarstellung letzterer Verbindung, schüttelt man das Nelkenöl mit starker Kalilauge, hebt nach der Verdünnung mit Wasser das abgeschiedene indifferente Oel von der Lösung des Eugenolkaliums ab und zerlegt letzteres alsdann durch Salzsäure. Das ausgeschiedene Eugenol ist schliesslich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Wasserstoff- oder im Kohlensäurestrom zu rectificiren.

Das Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, ist eine farblose, an der Luft sich bräunende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack des Nelkenöls. Es siedet bei 247,5° C. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 18° C. 1,063. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether, Eisessig und in Kalilauge. Seiner chemischen Natur nach ist das Eugenol als ein einatomiges Phenol zu betrachten, welches in naher Beziehung zum Estragol und Safrol (vergl. S. 1119) steht:

$$C^6H^4\begin{cases}CH^2-CH=CH^2 & (1)\\ O\,.\,CH^3 & (4)\end{cases}\qquad C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH=CH^2 & (1)\\ O\,.\,CH^3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases}$$

Estragol — Eugenol

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH=CH^2 & (1)\\ OH & (3)\\ O\,.\,CH^3 & (4)\end{cases}\qquad C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\\ O\\ O\end{cases}\!\!>CH^2$$

Para-Eugenol — Safrol.

In Folge dieses phenolartigen Charakters fungirt das Eugenol als eine schwache einbasische Säure — Nelkensäure, Eugensäure —, welche mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze liefert, deren Lösungen durch Eisenchlorid violett-blau gefärbt werden. Die gleiche Färbung ruft Eisenchlorid auch in einer alkoholischen Lösung von Eugenol und von Nelkenöl hervor.

Wird das Nelkenöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure (10 : 1) geschüttelt, so nimmt es allmälig eine tiefblaue Farbe an; ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure verursacht eine purpurrothe Färbung. Bromdampf verursacht ebenfalls eine blaue bis violette Färbung, wenn er mit Nelkenöl, welches in dünner Schicht auf der Innenwand eines Reagensglases ausgebreitet ist, in Berührung kommt. Wird Eugenol oder Nelkenöl mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit im Wasserbad erhitzt, die Lösung dann mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt, so wird das Filtrat durch Eisenchlorid blau gefärbt. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert das Eugenol Oxalsäure und ein rothbraunes Harz; mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erwärmt, Kohlensäureanhydrid, Wasser und Essigsäure. Kaliumpermanganat führt das Eugenol in alkalischer Lösung in Vanillin (vergl. S. 964) und Vanillinsäure über. Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt das Eugenol in Protocatechusäure (s. S. 1009) und Essigsäure. In Kalilauge löst es sich und erstarrt alsbald zu einer krystallinischen Masse von Eugenolkalium:

$C^{10}H^{11}KO^2$. Jodalkyle verwandeln letztere Verbindung in Alkyleugenole. Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, welches im Asarumöl und im Bayöl enthalten ist, siedet bei 245° C., Aethyleugenol: $C^{10}H^{11}(C^2H^5)O^2$, bei 254° C.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Eugenol in Aceteugenol: $C^{10}H^{11}(C^2H^3O)O^2$, über, welches bei 30 bis 31° C. schmilzt und bei 270° C. siedet. Wird das Eugenol (5 g) mit Natronlauge (20 g von 15 Proc.) und Benzoylchlorid (6 g) geschüttelt, so scheidet sich Benzoyl-Eugenol: $C^{10}H^{11}(C^7H^5O)O^2$, aus, welches, nach dem Auswaschen mit Wasser, leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Farblose, geruchlose, bei 70,5° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol sind. Das entsprechende Cinnamyl-Eugenol: $C^{10}H^{11}(C^9H^7O)O^2$, schmilzt bei 90 bis 91° C.

Eugenolacetamid: $C^{10}H^{11}(CH^2{-}CO.NH^2)O^2$, welches arzneilich empfohlen ist, wird erhalten bei Vermischen des Einwirkungsproducts des Monochloressigsäure-Aethyläthers auf Eugenolkalium mit starkem, alkoholischem Ammoniak. Glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 110° C. schmelzende Blättchen.

Beim Eintröpfeln von Brom (3 Mol.) in ein abgekühltes Gemisch gleicher Volume Eugenol und Aether entsteht eine allmälig erhärtende Masse, die mit Alkohol gewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, farblose, bei 118 bis 119° C. schmelzende Tafeln: $C^6HBr^2.C^3H^5Br^2(O.CH^3)OH$, liefert. Beim Behandeln mit Zinkstaub in heisser alkoholischer Lösung geht diese Verbindung in das bei 59° C. schmelzende Dibromeugenol: $C^6HBr^2.C^3H^5(O.CH^3)OH$, über.

Monojodeugenol: $C^{10}H^{11}JO^2$, entsteht als eine weisse, geruchlose, bei 150° C. schmelzende Masse, beim Eintragen von Jod (1 Mol., in Jodkalium gelöst) in die wässerige Lösung von Eugenolkalium (1 Mol.), welche mit etwas Sodalösung versetzt ist.

Durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid geht das Eugenol in die Natriumverbindung der in Wasser wenig löslichen, bei 124° C. schmelzenden Eugetinsäure: $C^{10}H^{11}O^2.CO.OH$, über.

Ein Isoeugenol entsteht beim Erhitzen von Methylferulasäure mit Aetzkalk. Siedep. 258 bis 262° C., specif. Gewicht 1,08 bei 18°; Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Isoeugenols nur eine hellgrüne Farbe hervor:

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2{-}CH{=}CH^2\\O.CH^3\\OH\end{cases} \qquad\qquad C^6H^3\begin{cases}CH{=}CH{-}CH^3\\O.CH^3\\OH\end{cases}$$

Eugenol — Isoeugenol.

Das Nelkenöl dient wegen seines angenehmen Geruchs zum Parfümiren von Zahnpulvern, Zahntincturen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Nelkenöls ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, den Geschmack, das specifische Gewicht (nicht unter 1,06), die schwache Linksdrehung, den ziemlich constanten Siedepunkt (250° C.), sowie durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Ein Zusatz von Terpentinöl würde das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol vermindern. Das aus den Nelkenstielen dargestellte ätherische Oel (Ausbeute 6 Proc.) unterscheidet sich in dem Geruch und dem Geschmack kaum von dem echten Nelkenöl. Sein specifisches Gewicht ist etwas niedriger (1,055 bis 1,065 bei 15° C.). Mit Nelkenöl geschütteltes heisses Wasser zeige nach dem Erkalten keine saure Reaction und werde durch Eisenchlorid nicht blau oder violett gefärbt.

Der Eugenolgehalt des Nelkenöls (im Minimum 80 Proc.) lässt sich annähernd ermitteln, wenn man in einem graduirten Cylinder 10 ccm desselben mit 30 ccm Natronlauge von 15 Proc. tüchtig schüttelt, die Mischung hierauf mit 50 ccm Wasser verdünnt und dann nach vollständiger Klärung (nöthigenfalls unter Zusatz von 10 ccm Petroleumäther, vergl. S. 913) das Volum des Ungelösten abliest. Das in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Eugenol lässt sich auch durch Schütteln derselben mit 10 ccm Natronlauge von 15 Proc. und 12 g Benzoylchlorid in Benzoyl-Eugenol überführen (s. oben) und als solches, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen bei 100° C. im Wägegläschen, zur Wägung bringen. 268 Thle. Benzoyl-Eugenol entsprechen 164 Thln. Eugenol.

Das Nelkenpfefferöl, *Oleum Pimentae, Oleum Amomi*, aus den Früchten von *Myrtus Pimenta* s. *Pimenta officinalis* dargestellt (Ausbeute 3,5 Proc.), ist dem Nelkenöl sehr ähnlich. Es enthält als hauptsächlichsten Bestandtheil Eugenol, gemengt mit einem Terpen der Formel $C^{15}H^{24}$. Sein specifisches Gewicht ist etwas niedriger als das des Nelkenöls (1,04 bis 1,05 bei 15° C.). In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss.

Auch das ätherische Oel der Zimmtblätter und das der Blüthenknospen der Zimmtbäume (*Flores Cassiae*) enthält Eugenol als wesentlichen Bestandtheil. Dasselbe gilt von dem ätherischen Oel der Rinde von *Canella alba* (Ausbeute 1 Proc.; specif. Gewicht 0,922 bei 15° C.; etwas Cineol: $C^{10}H^{18}O$, enthaltend), der Rinde von *Dicypellium caryophyllatum* (*Cassia caryophyllata*), der Blätter von *Pimenta* oder *Myrcia acris* (Bay-Oel) vom specif. Gewicht 0,975 bis 0,990 bei 15° C. Ausser Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, enthält das Bay-Oel Para-Allylphenol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\\OH\end{cases}$ (1, 4), Chavicol, vom Siedepunkt 237° C., Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, Estragol: $C^{10}H^{12}O$ (Methyl-Chavicol), Citral: $C^{10}H^{16}O$, Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Myrcen: $C^{10}H^{16}$, ein bei 67 bis 68° C. (bei 20 mm Druck) siedendes, eigenartiges Terpen.

Betelblätteröl, *Oleum Betel foliorum*, das ätherische Oel der getrockneten Blätter von *Piper Betel* (0,55 Proc.) zeigt bräunliche Farbe, eigenartigen Geruch und brennenden Geschmack. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,024 bei 15° C. Es besteht zu $^3/_4$ aus Para-Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Betelphenol, vom Siedepunkt 254 bis 255° C. (siehe oben) und zu $^1/_4$ aus einem zwischen 250 und 260° C. siedenden Sesquiterpen, Cadinen: $C^{15}H^{24}$. Das ätherische Oel der frischen Betelblätter besitzt nur ein specifisches Gewicht von 0,966 bei 18° C. Es enthält etwa 50 Proc. phenolartiger Körper, die sich im Wesentlichen aus Para-Allylphenol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\\OH\end{cases}$ (1, 4), Chavicol, zusammensetzen, und 50 Proc. Kohlenwasserstoffe, von 175 bis 265° C. siedend.

Das Chavicol bildet eine farblose, ölige, betelartig riechende, bei 237° C. siedende Flüssigkeit, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wird. Das Para-Eugenol ist eine ölige, farblose, stark lichtbrechende, bei 254 bis 255° C. siedende Flüssigkeit von 1,067 specif. Gewicht bei 15° C. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung eine blaugrüne Färbung hervor. Das Benzoyl-Para-Eugenol: $C^{10}H^{11}(C^7H^5O)O^2$, schmilzt bei 50° C. Der Geruch des Para-Eugenols ist verschieden von dem des Eugenols.

Massoyöl der Rinde von *Massoia aromatica* (7 Proc.) hat ein specifisches Gewicht von 1,05 bei 15° C. Es enthält 75 Proc. Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$. Der in Natronlauge unlösliche Theil enthält neben Pinen, Limonen und Dipenten, Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$.

C a j e p u t ö l.

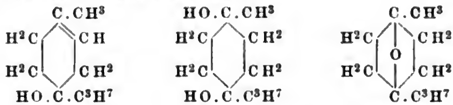
Oleum Cajeputi.

Das Cajeputöl wird auf den Molukken durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Leucadendron*, *M. Cajeputi*, *M. minor* und anderen zur Familie der Myrtaceen gehörenden strauchartigen Melaleucaarten gewonnen. In Folge eines geringen Kupfergehalts, welcher theils durch die Destillationsgefässe, theils durch die zum Versand dienenden kupfernen Flaschen in das Oel gelangt, besitzt dasselbe meist eine grünliche Farbe. Durch erneute Destillation mit Wasser (vergl. *Ol. terebinth. rectif.* S. 1092) kann dasselbe leicht von Kupfer befreit und in ein farbloses Liquidum verwandelt werden. Das Cajeputöl bildet je nach dem Grad der Reinheit eine farblose oder grünliche, leicht bewegliche, schwach linksdrehende Flüssigkeit von durchdringendem, campherartigem Geruch und brennend-campherartigem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,915 und 0,930, im Mittel beträgt es 0,925. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Mit Schwefelkohlenstoff ist es nicht klar mischbar. Das Cajeputöl enthält als überwiegenden Bestandtheil C a j e p u t o l: $C^{10}H^{18}O$, eine bei 176° C. siedende, bei niederer Temperatur (— 1° C.) erstarrende, optisch inactive, mit dem E u c a l y p t o l und dem C i n e o l (siehe dort) identische Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,930 bei 15° C., der vielleicht wechselnde Mengen von T e r p i n e o l: $C^{10}H^{18}O$, und eines Terpens der Formel $C^{10}H^{16}$ beigemischt sind. Mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, liefert das erwärmte Cajeputöl krystallisirbares Dipentendichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2\,HCl$. Leitet man dagegen unter Abkühlung trockenes Chlorwasserstoffgas in Cajeputöl, welches mit dem gleichen Volumen Ligroïn gemischt ist, ein, so scheiden sich weisse Krystalle von C a j e p u t o l h y d r o c h l o r i d: $(C^{10}H^{18}O)^2\,HCl$, aus. Bei Berührung mit Wasser zerfällt letztere Verbindung in ihre Componenten. Bromwasserstoff erzeugt unter den gleichen Bedingungen die sehr charakteristische, bei 56 bis 57° C. schmelzende Verbindung $C^{10}H^{18}O\,.\,HBr$. Mit Brom vereinigt sich das mit dem gleichen Volumen Petroleumäther verdünnte und sorgfältig abgekühlte Cajeputol zu einem krystallinischen, wenig beständigen Dibromid $C^{10}H^{18}OBr^2$, welches beim Erhitzen mit Wasser sich in Bromwasserstoff, Wasser und Cymol spaltet. Gepulvertes Jod löst sich bei 50° C. leicht in dem Cajeputöl (1 : 5) auf; beim Abkühlen erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei: $C^{10}H^{18}O\,.\,J^2$. Die gleiche Verbindung scheidet sich in grünen, metallglänzenden Kryställchen aus, wenn man Cajeputöl oder Cajeputol mit einer gesättigten wässerigen Jod-Jodkaliumlösung schüttelt. Letzteres Verhalten dient zur E r k e n n u n g und A b s c h e i d u n g d e s C a j e p u t o l s, bezüglich des damit chemisch identischen Cineols oder Eucalyptols. Dieses Jodadditionsproduct ist wenig beständig; durch alkoholische Kalilösung wird Cajeputol regenerirt.

Auch mit J o d o l: $C^4J^4\,.\,NH$ (siehe dort), vermag sich das Cajeputol zu einer krystallisirbaren Verbindung zu vereinigen. Löst man daher 0,01 bis 0,05 g Jodol durch Schütteln in 3 bis 15 Tropfen eines cajeputolhaltigen ätherischen Oels auf und lässt diese klare Lösung 24 Stunden lang stehen, so scheiden sich Krystalle aus, welche, nach dem Abgiessen des Oels und Abwaschen mit Petroleumäther, beim Erhitzen mit Kalilauge den Geruch nach Cajeputol entwickeln.

Sättigt man Cajeputol bei sorgfältiger Abkühlung mit Jodwasserstoff, so resultiren weisse Krystalle von D i p e n t e n d i h y d r o j o d i d: $C^{10}H^{16} + 2\,HJ$,

aus denen sich durch Erwärmen mit Anilin das bei 181° C. siedende, mit Dipenten (siehe S. 1088) identische Cajeputen: $C^{10}H^{16}$, darstellen lässt. Durch wiederholte Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird das Cajeputol ebenfalls in Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Cajeputen, Cinen), verwandelt. Wird Cajeputol mit Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 2 Vol. H^2O) gekocht, so geht es in ein Gemisch von Terpenen: Terpinolen, Terpinen und Dipenten, über. Umgekehrt lässt sich Cajeputol aus Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1098), und Terpin: $C^{10}H^{20}O^2$ (s. S. 1097), durch mehrstündiges Kochen mit Phosphorsäure von 1,12 specif. Gewicht gewinnen:



Terpineol Terpin Cajeputol.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Cajeputol Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Cineolsäure: $C^{10}H^{16}O^5$, welche farblose, bei 196 bis 197° C. schmelzende Krystalle bildet. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Cineolsäure in ein bei 77 bis 78° C. schmelzendes Anhydrid $C^{10}H^{14}O^4$ über, welches bei der trockenen Destillation in CO, CO^2 und Methyl-Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$, zerfällt, eine farblose, bei 173 bis 174° C. siedende, nach Amylacetat riechende Flüssigkeit. Beim Kochen mit Chlorzink geht dieses Keton in das bei 133° C. siedende Meta-Hydroxylol: C^8H^{12}, über.

Mit dem Cajeputöl stimmt in den Eigenschaften überein das durch Destillation der Blätter von *Melaleuca viridiflora* dargestellte Niaouliöl, sowie das von *Osmitopsis asteriscoïdes* (Cap der guten Hoffnung) gewonnene Oel.

Das Cajeputöl findet eine beschränkte Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Cajeputöls ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specifische Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Zum Nachweis des Kupfers schüttle man das Oel mit erwärmter verdünnter Salzsäure und prüfe die erzielte Lösung nach den im I. anorg. Theil. S. 897, angegebenen Methoden. Meist documentirt sich der Kupfergehalt bereits durch die röthlich-braune Färbung, welche das Cajeputöl annimmt, wenn es mit salzsäurehaltiger Ferrocyankaliumlösung geschüttelt wird.

Thymianöl.

Oleum Thymi.

Das blühende Kraut von *Thymus vulgaris* liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1,5 Proc. eines rothbraunen ätherischen Oels, welches bei der Rectification farblos wird. Das rectificirte Thymianöl ist ein farbloses, allmälig gelb werdendes, dünnflüssiges, schwach linksdrehendes Liquidum von angenehm-eigenartigem Geruch und brennend-campherartigem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,910 und 0,930. Es löst sich in $^1/_2$ bis 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. Das mit $^1/_2$ Vol. Alkohol gemischte Thymianöl wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung im auffallenden Licht grünschwarz, im durchfallenden Licht braunschwarz gefärbt. Das Thymianöl ist im Wesentlichen ein Gemenge eines schwach linksdrehenden, bei 165° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ (Thymen: Pinen) mit Cymol: $C^{10}H^{14}$, und

Thymol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 931). Die Menge des vorhandenen Thymols ist eine sehr wechselnde; bisweilen beträgt sie nahezu die Hälfte des Thymianöls. In letzterem Fall scheidet es sich bisweilen in der Kälte daraus ab. Manche deutsche und französische Thymianöle enthalten neben Thymol auch etwas Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 935), sowie Ester des Borneols.

Das Thymianöl dient zur Darstellung von Thymol, sowie als Zusatz zu Linimenten, Riechpulvern etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Thymianöls ergiebt sich durch den Geruch, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol. Thymolarmes oder von Thymol befreites Oel besitzt ein niedrigeres specifisches Gewicht und giebt an Natronlauge wenig oder gar nichts ab. Der Gehalt des Thymianöls an Thymol (wenigstens 20 Proc.) lässt sich annähernd durch Schütteln desselben mit Natronlauge bestimmen (vergl. S. 1126).

Das ätherische Oel von *Thymus camphoratus* (specif. Gewicht 0,904) enthält Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$; das ätherische Oel von *Thymus capitatus* (specif. Gewicht 0,901) enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, Cymol: $C^{10}H^{14}$, Thymol: $C^{10}H^{14}O$, Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$, und Borneolacetat: $C^{10}H^{17} . OC^{2}H^{3}O$.

Monardaöl, das ätherische Oel des Krauts der nordamerikanischen Labiate *Monarda punctata*, enthält 50 Proc. eines linksdrehenden, gegen 176° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, etwa 25 Proc. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, und 25 Proc. andere Bestandtheile, unter denen sich eine Verbindung $C^{10}H^{18}O$ befindet. Specif. Gewicht 0,936 bei 15° C.

Ptychotisöl, das ätherische Oel der Samen einer ostindischen Umbellifere, *Ptychotis ajowan* (Ausbeute 3 Proc.), enthält reichliche Mengen von Thymol: $C^{10}H^{14}O$, sowie Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Terpene. Specif. Gewicht 0,900 bis 0,930 bei 15° C.

Pfefferminzöl.
Oleum Menthae piperitae.

Das getrocknete Kraut von *Mentha piperita* liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen ½ bis 1½ Proc. ätherischen Oels. Die wildwachsende Pflanze liefert nur ein sehr wenig geschätztes Oel; auch die Qualität und Quantität des aus der cultivirten Pflanze dargestellten Oels wird wesentlich beeinflusst von der Culturform derselben und von der Beschaffenheit des betreffenden Materials. So liefern z. B. die Blätter und die blühenden Zweigspitzen ein wesentlich feineres Oel, wenn vor der Destillation die Stengel und die beschädigten Blätter, sowie beigemengte Unkräuter, z. B. *Erigeron canadense* und *Erecthidis hieracifolia*, davon sorgfältig entfernt werden. Dies ist noch mehr der Fall, wenn die sorgfältig sortirten Blätter etc. im frischen Zustand zur Destillation gelangen. Je nach dem Ursprung und der dadurch zum Theil bedingten verschiedenen Qualität unterscheidet man im Handel englisches, amerikanisches und deutsches Pfefferminzöl. Von diesen Oelen ist das englische, und zwar besonders das Mitchamöl, das Lincolnshireöl und das Cambridgeöl, am meisten geschätzt. In Amerika wird namentlich in den Staaten Newyork, Ohio und Michigan die Pfefferminzcultur und die Pfefferminzöldestillation im grossen Maassstab betrieben. Eines besonderen Renommés erfreuen sich die Marken von Hotchkiss, Todd, Parshall und Fritzsche Brothers.

Das Pfefferminzöl bildet ein farbloses oder blassgelbliches oder blassgrünliches, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, eigenartigem Pfefferminz-

geruch und brennend-campherartigem und gleichzeitig das Gefühl von Kälte auf der Zunge verursachendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,900 und 0,910. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc.; mit Schwefelkohlenstoff giebt es nur eine trübe Mischung. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch das Pfefferminzöl je nach der Handelssorte in verschieden starkem Maasse nach links abgelenkt. Das Pfefferminzöl besteht im Wesentlichen aus einem flüssigen, verschiedene Terpene etc. enthaltenden Antheil und aus 40 bis 60 Proc. krystallisirbarem Menthacampher oder Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$. Die Krystalle letzterer Verbindung scheiden sich bisweilen in der Kälte direct aus dem Oel, leichter noch aus den höher siedenden Antheilen desselben ab. Das chinesische Pfefferminzöl, das sogenannte Pohoöl oder die Pohoessenz, welches vermuthlich aus einer Varietät von *Mentha arvensis* gewonnen wird, besteht fast nur aus Menthol. Der flüssige Antheil des Pfefferminzöls besteht aus einem Gemisch von Pinen: $C^{10}H^{16}$, Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Links-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Cadinen: $C^{15}H^{24}$. Die meisten Pfefferminzöle enthalten in dem flüssigen Antheil auch beträchtliche Mengen (etwa 12 Proc.) von Menthon: $C^{10}H^{18}O$ (siehe unten), und von Essigsäure- und Isovaleriansäure-Mentholäther $C^{10}H^{19}.OC^2H^3O$ und $C^{10}H^{19}.OC^5H^{11}O$ (5 bis 12 Proc.).

Das amerikanische Pfefferminzöl enthält auch Spuren von Acetaldehyd, Valeriansäurealdehyd, Essigsäure und Valeriansäure, sowie kleine Mengen eines krystallinischen Lactons: $C^{10}H^{16}O^2$.

Das Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, welches der Träger des Geruchs und des kühlenden Geschmacks des Pfefferminzöls ist, wird daraus, besonders aus japanischem Pfefferminzöl, durch directes Auskrystallisirenlassen in der Kälte, meist nach vorhergegangenem Abdestilliren der Terpene, gewonnen. Dasselbe bildet farblose, glänzende, prismatische, dem hexagonalen System angehörende Krystalle von pfefferminzartigem Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 43° C. und siedet bei 212° C. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Seine alkoholische Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Seiner chemischen Natur nach ist das Menthol ein secundärer Alkohol (s. unten), welcher sich mit sauerstoffhaltigen Säuren zu zusammengesetzten Aethern verbindet. Die Halogenverbindungen des Phosphors, ebenso die Halogenwasserstoffsäuren führen es in die flüssigen Verbindungen $C^{10}H^{19}Cl$, $C^{10}H^{19}Br$ und $C^{10}H^{19}J$ über. Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink destillirt, mit der zweifachen Menge $KHSO^4$ 6 bis 8 Stunden lang auf 180 bis 200° C. erhitzt, oder mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, geht das Menthol je nach den Versuchsbedingungen in rechts-, bez. linksdrehendes, bei 165° C. siedendes Menthen: $C^{10}H^{18}$, über. Letztere Verbindung, welche nicht mehr pfefferminzartig riecht, liefert bei der Behandlung mit Brom ein Di- und ein Tetrabromid: $C^{10}H^{18}Br^2$ und $C^{10}H^{18}Br^4$, welche beim Erhitzen Bromwasserstoff und ein Terpen $C^{10}H^{16}$, bez. Cymol: $C^{10}H^{14}$, liefern. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure (s. S. 1095) geht das Menthen in ein bei 113° C. schmelzendes Nitrosochlorid: $C^{10}H^{18}.NOCl$, über.

Wird das Menthol vorsichtig mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so geht es in ein Keton, das Menthon: $C^{10}H^{18}O$, über, welches je nach den Versuchsbedingungen eine linksdrehende, rechtsdrehende oder optisch inactive Flüssigkeit, von schwach pfefferminzartigem Geruch bildet. Das Menthon siedet bei 207° C. und hat bei 20° ein specifisches Gewicht von 0,896. In seiner Eigenschaft als Keton verbindet sich das Menthon mit Hydroxylamin zu Menthonoxim: $C^{10}H^{18}N.OH$. Das Rechts-Menthonoxim ist flüssig, das Links-Menthonoxim schmilzt bei 58° C.; durch Reduction (Natrium in alko-

holischer Lösung) gehen dieselben in Rechts- und Links-Menthylamin: $C^{10}H^{19}.NH^2$, über; stark basische, bei 205° C. siedende Flüssigkeiten. Durch Natriumamalgam wird das Menthon wieder in Menthol verwandelt. Da sich Menthon in den meisten Pfefferminzölen in beträchtlicher Menge findet, so lassen sich dieselben an Menthol anreichern und hierdurch im Geruch und Geschmack verbessern, wenn man deren ätherische Lösung mit Natrium und wenig Wasser behandelt: künstliches Menthol —.

Wird Natrium in ätherischer Lösung mit Menthon in Reaction versetzt, so entstehen gleiche Molecüle Menthonnatrium und Mentholnatrium:

$$2\,C^{10}H^{18}O + 2\,Na = C^{10}H^{17}NaO + C^{10}H^{19}NaO.$$

Schüttelt man alsdann die ätherische Lösung dieser Natriumverbindungen mit Wasser, so werden sie derartig zersetzt, dass in dem Aether ein Gemisch gleicher Molecüle Menthon und Menthol verbleibt:

$$C^{10}H^{17}NaO + C^{10}H^{19}NaO + 2\,H^2O = C^{10}H^{18}O + C^{10}H^{20}O + 2\,NaOH.$$

Wird zu der wieder entwässerten ätherischen Lösung dann von Neuem dieselbe Menge Natrium zugefügt, so verwandelt sich zunächst das vorhandene Menthon wieder in Mentholnatrium und Menthonnatrium. Unterstützt man jedoch die Einwirkung des Natriums durch Wärme, so wird aus dem gleichzeitig vorhandenen Menthol durch das noch unverändert gebliebene Natrium Wasserstoff entwickelt, welcher dann das Menthonnatrium ebenfalls in Mentholnatrium verwandelt:

$$2\,C^{10}H^{20}O + 2\,Na = 2\,C^{10}H^{19}NaO + 2\,H$$
$$C^{10}H^{17}NaO + 2\,H = C^{10}H^{19}NaO.$$

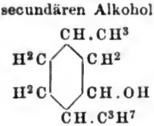
Auf erneuten Zusatz von Wasser resultirt dann eine ätherische Lösung von reinem Menthol.

Mischungen von Menthon mit mindestens dem gleichen Gewicht Menthol, wie dieselben in den zur Verarbeitung auf Menthol gelangenden Pfefferminzölen vorliegen, lassen sich somit auf letztere Weise direct durch einmalige Behandlung mit einer theoretischen Menge von Natrium vollständig in Menthol verwandeln (E. Beckmann).

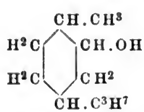
Durch Oxydation mit 4procentiger Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur geht das Menthon in β-Methyladipinsäure: $C^7H^{12}O^4$, über; farblose, bei 88 bis 89° C. schmelzende Krystalle.

Isomer mit dem Menthol ist das flüssige Tetrahydrocarveol: $C^{10}H^{19}.OH$ (s. S. 935), Carvomenthol, welches durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in das ketonartige, mit dem Menthon isomere Carvomenthon: $C^{10}H^{18}O$, Tetrahydrocarvol, übergeht. Das Carvomenthon ist eine schwach kümmelartig riechende Flüssigkeit, die bei 222 bis 223° C. siedet.

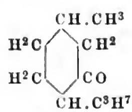
Das Menthon steht zu dem Menthol in derselben Beziehung wie der Laurineencampher zum Borneocampher, nämlich in der eines Ketons zum secundären Alkohol:



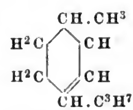
Menthol



Carvomenthol



Menthon



Menthen.

Das aus amerikanischem Pfefferminzöl, besonders von A. M. Todd in Nottawa, gewonnene Menthol wird auch als Pipmenthol bezeichnet.

Wird das Pfefferminzöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure oder mit Chloral oder Chloralhydrat, namentlich salzsäurehaltigem, zusammengebracht, so tritt eine roth-violette Färbung auf. Durch eine sehr geringe Menge Salpetersäure (50 Tropfen Oel, 1 Tropfen Salpetersäure) färbt es sich allmälig grün bis blaugrün. Mit dem Alter und bei längerer Aufbewahrung im Licht verliert das Pfefferminzöl die Fähigkeit, jene Farbenerscheinungen hervorzurufen. Versetzt man 1 ccm Eisessig mit einem Tropfen Pfefferminzöl, so tritt bei gelindem Erwärmen oder nach längerem Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur eine intensiv blaue Färbung auf; im reflectirten Licht erscheint diese Lösung blutroth. Gegen Salicylsäure und gegen Carbolsäure verhält sich das Pfefferminzöl in ähnlicher Weise.

Das Pfefferminzöl dient als innerliches Arzneimittel, sowie zur Herstellung von Pfefferminztabletten, von Liqueuren, von Zahn- und Riechmitteln etc.

Die Reinheit des zur Herstellung der „Migrainestifte" verwendeten Menthols ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, die Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, den Siedepunkt und die neutrale Reaction. Thymol würde durch das Verhalten seiner Sulfosäure gegen Eisenchlorid, sowie durch seine sonstigen Reactionen (s. S. 932) leicht nachweisbar sein.

Prüfung. Die meisten Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Werths eines Pfefferminzöls liefert ein Vergleich des daraus dargestellten Oelzuckers (s. S. 1084) bezüglich des Geruchs und Geschmacks mit Oelzucker, welcher aus einem entsprechenden, notorisch echten Oel bereitet wurde. Einen weiteren Anhalt liefert das Aeussere, das specifische Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (1 : 1). Jod löst sich in dem echten Oel ohne jede Einwirkung schnell auf. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden siehe S. 1082 u. f.

Gutes, nicht von Menthol befreites Pfefferminzöl kennzeichnet sich nach Schimmel u. Co. durch folgendes Verhalten: Man fülle ein trockenes Reagensgläschen fast vollständig mit dem zu prüfenden Pfefferminzöl und stelle dasselbe in eine aus gleichen Theilen Schnee und Kochsalz hergestellte Kältemischung. Ist das Oel rein, so wird es nach 10 bis 15 Minuten dick und undurchsichtig. Fügt man hierauf einige Kryställchen von Menthol zu, so verwandelt sich das Oel in kurzer Zeit in eine krystallinische Masse. Bleibt dagegen das Oel oder ein Theil davon flüssig, so kann man annehmen, dass ein Theil oder der Gesammtgehalt von Menthol bereits daraus entfernt ist.

Um das Menthol im Pfefferminzöl annähernd quantitativ zu bestimmen, kocht man zur Verseifung der Mentholester 20 g desselben mit 30 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen eine Stunde lang und titrirt nach dem Erkalten die nicht verbrauchte Kalilauge mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, zurück (vergl. S. 601). Jedes Cubikcentimeter der zur Verseifung gebrauchten Normal-Kalilauge entspricht 0,156 g Menthol, welches als Ester in dem Pfefferminzöl enthalten war (*E*).

Das verseifte Pfefferminzöl wird hierauf wiederholt mit viel Wasser ausgewaschen, dann eine Stunde lang mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreien Natriumacetats in einem Kölbchen gekocht, in dessen Oeffnung ein als Rückflusskühler wirkendes langes Rohr eingepasst ist. Nach dem Erkalten wird das acetylirte Oel wiederholt mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, alsdann über Chlorcalcium getrocknet und filtrirt. 8 bis 10 g (genau gewogen) dieses acetylirten Oels werden hierauf, wie oben angegeben, mit 50 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge verseift und das hierzu nicht verbrauchte Alkali durch Rücktitration mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure ermittelt.

Da jedes, für letztere Verseifung verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Kalilauge 0,156 g Menthol, bezüglich 0,198 g Mentholacetat entspricht, so muss, um den Procentgehalt an Menthol in dem ursprüglichen (nicht acetylirten, aber von Estern befreiten) Oele zu ermitteln, für jedes, für letztere Verseifung verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Kalilauge 0,042 g (0,198 — 0,156) von der Menge des angewendeten acetylirten Oels in Abzug gebracht werden.

Hätten z. B. 10 g acetylirten Oels 30 ccm Normal-Kalilauge zur Verseifung erfordert, so ergiebt sich der gesammte Gehalt (G) an Menthol (frei und als Ester vorhanden) als

$$G = \frac{30 \times 15,6}{10 - (30 \times 0,042)} = 53,5 \text{ Proc.}$$

Der Gehalt an freiem Menthol würde sich alsdann aus der Differenz der Procente G und der Procente E (s. oben) ergeben.

Die Gegenwart von Erigeronöl kennzeichnet sich im Pfefferminzöl durch den weniger feinen Geruch und Geschmack (vergl. oben), sowie auch durch die Verminderung der Löslichkeit in Alkohol von 85 Proc., in welchem sich reines Pfefferminzöl 1 : 1 auflöst. Bei Gegenwart von 8 bis 13 Proc. Erigeronöl soll nach Vigier und Cloëz in der Kälte durch starke Kalilauge eine orangerothe Färbung hervorgerufen werden.

Krauseminzöl.

Oleum Menthae crispae.

Die krausblätterigen Formen der Minze, besonders die Blätter von *Mentha crispa*, einer Culturform von *Mentha aquatica*, liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1,4 Proc. eines ätherischen Oels, welches in physikalischer und in chemischer Beziehung sich wesentlich von dem der *Mentha piperita* unterscheidet. Es bildet ein blassgelbes oder grünlich-gelbes, dünnflüssiges, stark linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruch und brennendem, aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,920 und 0,940, gewöhnlich beträgt es 0,925. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Das Krauseminzöl enthält etwa 30 Proc. Carvol: $C^{10}H^{14}O$, welches sich von dem Carvol des Kümmelöls (s. S. 934) nur dadurch unterscheidet, dass es links dreht. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt sich dasselbe ebenfalls zu einer krystallisirbaren Verbindung der Formel $(C^{10}H^{14}O)^2H^2S$ (vergl. S. 934). Ueber die übrigen Bestandtheile des Krauseminzöls, sowie über deren Beziehungen zum Pfefferminzöl ist bisher nichts Näheres bekannt. Ausser linksdrehendem Carvol enthält es linksdrehende Terpene.

Gegen wenig Salpetersäure und gegen Eisessig verhält sich das Krauseminzöl ähnlich wie das Pfefferminzöl, siehe S. 1132.

Das Krauseminzöl findet als äusserliches Arzneimittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit des Krauseminzöls ergiebt sich durch das Aeussere, das specifische Gewicht, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc.

Das ätherische Oel der *Mentha viridis*, welche in England und in Amerika unter dem Namen *Spearmint* angebaut wird, enthält ebenfalls linksdrehendes Carvol: $C^{10}H^{14}O$. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften zeigt es eine grosse Uebereinstimmung mit dem Krauseminzöl.

Das schwach linksdrehende ätherische Oel der *Mentha aquatica* (Ausbeute 0,34 Proc.) besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,880; das der *Mentha arvensis* von 0,857 bei 15° C.; das der *Mentha canadensis* von 0,943 bei 15° C.

Das Poleyöl, *Oleum Menthae Pulegii*, welches durch Destillation der Blätter von *Mentha Pulegium* gewonnen wird, ist ein farbloses oder blassgelbliches, pfefferminzartig riechendes und schmeckendes, rechtsdrehendes Liquidum von 0,930 bis 0,950 specif. Gewicht bei 15° C. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ mit Pulegon: $C^{10}H^{16}O$.

Das Pulegon: $C^{10}H^{16}O$, welches den Hauptbestandtheil des Poleyöls bildet, ist ein rechtsdrehendes, bei 212 bis 216° C. siedendes Liquidum von Ketoncharakter. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu dem in farblosen, bei 157° C. schmelzenden Nadeln krystallisirenden Oxim $C^{10}H^{18}O.NOH$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es β-Methyladipinsäure: $C^7H^{12}O^4$ (s. S. 1131).

Von Poleyölen finden sich vier Sorten im Handel, die als französisches, algerisches, amerikanisches und spanisches unterschieden werden. Bezüglich der Qualität scheint letzterem der Vorzug zu gebühren. Ueber die Herkunft der einzelnen Sorten ist in botanischer Beziehung wenig bekannt. Nach E. Kremers scheint es sich im Wesentlichen um drei Pflanzengattungen zu handeln, die das Poleyöl des Handels liefern:

1. *Pulegium micranthum*, in den russischen Steppen heimisch, liefert ein ätherisches Oel von 0,932 specif. Gewicht, welches bei 202° C. zu sieden beginnt und bei 207° C. constant siedet; 2. *Mentha pulegium*, in Europa verbreitet, giebt ein Oel vom specif. Gewicht 0,937, und 3. *Hedeoma pulegioides*, in den Vereinigten Staaten und in Canada heimisch, giebt ein zwischen 150 und 240° C. siedendes Oel vom specif. Gewicht 0,940.

Das rectificirte spanische Poleyöl hat ein specifisches Gewicht von 0,945 bei 15° C.; es siedet zwischen 180 und 230° C. Zwischen 220 und 230° C. gehen etwa 80 Proc. davon über (Schimmel).

Das Melissenöl, *Oleum Melissae*, ist in geringer Menge (0,1 Proc.) in dem blühenden Kraut von *Melissa officinalis* enthalten. Es ist ein blassgelbliches, dünnflüssiges Liquidum von angenehm citronenartigem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,879. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Ausser Terpenen enthält es Citronellaldehyd: $C^{10}H^{16}O$ (siehe dort), welcher sich mit saurem Natriumsulfit zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigt.

Salbeiöl, *Oleum Salviae*, aus dem blühenden Kraut von *Salvia officinalis* dargestellt (Ausbeute 1,5 Proc.), bildet ein grünlich-gelbes Liquidum von angenehmem, eigenartigem Geruch und aromatischem, etwas scharfem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,915 und 0,925. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Dasselbe enthält Terpene der Formel $C^{10}H^{16}$, welche bei 156° (identisch mit Pinen) und 171° C. sieden; Salviol: $C^{10}H^{16}O$, ein gegen 200° C. siedendes, mit Thujon und Tannaceton (siehe dort) identisches, rechtsdrehendes Keton; ein gegen 260° C. siedendes Sesquiterpen der Formel $C^{15}H^{24}$, und einen krystallisirbaren, mit dem Laurineencampher identischen, jedoch optisch inactiven Bestandtheil: $C^{10}H^{16}O$.

Das Basilicumöl, aus dem blühenden Kraut von *Ocymum Basilicum* darstellbar, ist ein gelblich-grünes, eigenartig riechendes Liquidum von 0,918 bis 0,928 specif. Gewicht bei 15° C. Nach Bonastre soll es beim Aufbewahren

fast ganz zu einem krystallisirbaren Hydrat $C^{10}H^{16} + 3H^2O$ erstarren, welches vielleicht identisch ist mit dem Terpinhydrat.

Ivaöl, durch Destillation des vor der Blüthe gesammelten Krauts von *Achillea moschata* darstellbar (Ausbeute 0,4 Proc.), ist ein bläulich grünes Liquidum von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch und einem an Pfefferminz erinnernden Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,9346. Die Hauptmenge desselben destillirt zwischen 180 und 210° C. über. Es besteht im Wesentlichen aus Ivaol: $C^{12}H^{20}O$, gemengt mit anderen sauerstoffhaltigen Körpern.

Das ätherische Oel von *Achillea millefolium* (Ausbeute 0,05 bis 0,12 Proc.) ist ein blaugefärbtes Liquidum von 0,910 bis 0,912 specif. Gewicht bei 15° C.; das Gleiche gilt von dem ätherischen Oel von *Achillea coronopifolia*, dessen specif. Gewicht 0,924 bei 15° C. beträgt.

Thujaöl ist in den Blättern und Zweigspitzen von *Thuja occidentalis* (etwa 1 Proc.) enthalten. Es ist ein farbloses oder grünlich-gelbes, scharf campherartig riechendes und schmeckendes Liquidum von 0,918 specif. Gewicht bei 15° C. Es siedet im Wesentlichen zwischen 180 und 210° C. In Alkohol ist es leicht löslich. Es besteht aus 10 Proc. eines rechtsdrehenden, bei 159 bis 161° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, 60 bis 70 Proc. linksdrehendem Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, vom Siedepunkt 192 bis 194° C. (siehe S. 1121) und 20 bis 30 Proc. rechtsdrehendem, mit dem Tannaceton (siehe dort) identischem Thujon: $C^{10}H^{16}O$, vom Siedepunkt 197 bis 199° C.

Hydroxylamin führt das l-Fenchon in ein bei 161° C. schmelzendes Oxim $C^{10}H^{16}N.OH$, Natrium (in alkoholischer Lösung) in Rechts-Fenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Schmelzp. 40,5° C. über.

Buccoblätteröl. Die runden Buccoblätter (*Barosma betulina*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 1 Proc. ätherischen Oels. Dasselbe enthält 20 Proc. des phenolartigen, in Natronlauge löslichen Diosphenols: $C^{10}H^{16}O^2$, Oxycampher, und etwa 80 Proc. eines optisch inactiven, pfefferminzartig riechenden, bei 205 bis 210° C. siedenden Oels der Formel $C^{10}H^{18}O$. Das Diosphenol krystallisirt in farblosen, sublimirbaren, bei 83° C. schmelzenden Prismen. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 233° C. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht das Diosphenol in die mit Wasserdämpfen flüchtige, in Wasser schwer lösliche, bei 96 bis 97° C. schmelzende Diolsäure: $C^{10}H^{18}O^3 + H^2O$, über. Durch Natriumamalgam wird es in alkoholischer Lösung zum Theil in den bei 159° C. schmelzenden Diolalkohol: $C^{10}H^{18}O^2$, verwandelt.

Dem Buccoblätteröl ähnlich ist das aus den Blättern von *Diosma* oder *Barosma crenulata* und *serratifolia* darstellbare ätherische Oel.

Patchouliöl. Aus den Blättern und Zweigen von *Pogostemon Patchouli* werden bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa $1^1/_2$ bis 4 Proc. eines dickflüssigen, gelblich-braunen, durchdringend riechenden, linksdrehenden Oels gewonnen. Dasselbe besteht aus dem bei 257° C. siedenden Cadinen: $C^{15}H^{24}$, und aus einem in der Kälte sich abscheidenden Stearopten $C^{15}H^{26}O$. Letzteres krystallisirt in hexagonalen, bei 55° C. schmelzenden Prismen, welche durch Chlorzink, Chlorwasserstoff etc. in einen flüssigen, bei 254 bis 255° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ verwandelt werden. Die höchstsiedenden Antheile des Patchouliöls enthalten einen blaugefärbten Bestandtheil (s. Chamillenöl). Das Patchouliöl dient zur Herstellung von Parfüms.

Dem Patchouliöl ähnelt im Geruch das Dilemblätteröl (Java). Es ist ein gelblich-grünes, ziemlich dickflüssiges Oel, welches bei 250 bis 300° C. siedet; specif. Gewicht 0,960 (Schimmel).

Maticoöl, aus den Maticoblättern (von *Piper angustifolium* oder *P. asperifolium*) darstellbar (2,4 Proc.), ist ein dickflüssiges, blassgrünes, stark riechendes, campherartig schmeckendes, schwach rechtsdrehendes Liquidum. Der grösste Theil des Oels geht bei 200° C. über. Beim Abkühlen des Oels, ebenso aus dem Rückstand, scheiden sich hexagonale, bei 94° C. schmelzende Krystalle von Maticocampher: $C^{12}H^{20}O$, aus. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird derselbe zunächst gelb, dann grün und endlich schön blau gefärbt.

Gaultheriaöl, Wintergrünöl, *Oleum Gaultheriae*, ist in allen Theilen, besonders in den Blättern (2 Proc.) und den Blüthen der in Nordamerika (New-Jersey) heimischen Ericacee *Gaultheria procumbens* enthalten. Es ist ein farbloses, allmälig röthlich werdendes, dickflüssiges Oel von eigenthümlichem, angenehmem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,177. Es ist eines der specifisch schwersten ätherischen Oele. Das Gaultheriaöl besteht aus 10 Proc. eines bei 160° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ (Gaultherylen) und aus 90 Proc. und mehr Salicylsäure-Methyläther (s. S. 1000).

Das Gaultheriaöl des Handels wird gegenwärtig meist aus den Blättern und der Rinde von *Betula lenta*, *Sweet birch*, oder auf künstlichem Wege (siehe S. 1001) dargestellt. Das ätherische Oel von *Betula lenta* zeigt bei 15° C. ein specif. Gewicht 1,1819, das künstliche Gaultheriaöl 1,180 bei 15° C.

Das Gaultheriaöl dient zum Parfümiren von Genussmitteln, Seifen, Mundwässern etc. Zuweilen kommt es mit Sassafrasöl verfälscht im Handel vor. Letzteres lässt sich durch das niedrigere specifische Gewicht und durch das Verhalten gegen Salpetersäure erkennen. Echtes Gaultheriaöl wird beim Schütteln mit der gleichen Menge Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht nicht gefärbt, wogegen Sassafrasöl sich damit intensiv roth färbt und alsbald verharzt.

Ilang-Ilangöl, Canangaöl, Ylang-Ylangöl, Alanguilan (*Oleum Anonae* s. *Unonae*), wird aus den Blüthen der in Südasien heimischen *Cananga odorata* gewonnen. Dasselbe ist ein stark linksdrehendes, angenehm riechendes Liquidum von 0,940 bis 0,955 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält neben Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Linalool: $C^{10}H^{18}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (s. dort), sowie Aether der Benzoësäure und der Essigsäure des Linalools und Geraniols. Das Ilang-Ilangöl findet wegen seines angenehmen Geruchs Anwendung zur Herstellung feiner Parfüms.

Chamillenöl.

Kamillenöl, *Oleum Chamomillae.*

Die frisch getrockneten Blüthen von *Matricaria Chamomilla* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 0,25 Proc. ätherischen Oels. Noch geringer ist die Ausbeute aus Chamillen, welche längere Zeit aufbewahrt sind. Das Chamillenöl bildet ein intensiv blau gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Liquidum von starkem Chamillengeruch und bitterlich gewürzhaftem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,930 bis 0,940. Es löst sich in 8 Thln. Alkohol von 90 Proc. Bei 0° wird es sehr dickflüssig, ohne jedoch bei noch niedrigerer Temperatur ganz zu erstarren. Durch Einwirkung von Luft und Licht erleidet es ziemlich rasch eine Veränderung, indem es sich zunächst grün, dann braun färbt und schliesslich verharzt. Auch Salpetersäure, sowie eine alkoholische Lösung von Kalihydrat bräunen das Chamillenöl, namentlich in der Wärme. Das Chamillenöl besteht aus einem farblosen, stark nach Chamillen riechenden, bei 150 bis 165° C. siedenden Oel $C^{10}H^{16}O$, einem gegen

250° C. siedenden, ebenfalls farblosen Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, einem zwischen 270 und 300° C. übergehenden, tief azurblau gefärbten, dickflüssigen Oel $C^{30}H^{48}O^{3}$, und dickflüssigen, zum Theil harzartigen, über 300° C. siedenden, nicht näher studirten Producten. Durch Kalium wird der tief blau gefärbte Antheil des Chamillenöls $C^{30}H^{48}O^{3}$ in einen farblosen, bei 254° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{30}H^{48}$ verwandelt. Bei der Behandlung des blauen Oels mit Phosphorsäureanhydrid resultirt daraus durch Wasserabspaltung ein farbloses, krautartig riechendes Liquidum von der Formel $(C^{10}H^{14})^{n}$. Der blaugefärbte Antheil des Chamillenöls, Azulen, ist identisch mit einem Oel, welches neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Galbanumharzes (s. dort) gebildet wird. Das Gleiche gilt von den blaugefärbten Bestandtheilen der Oele von *Achillea millefolium*, *Artemisia Absynthium*, *Ferula Sumbul* (Ausbeute 0,3 Proc.), *Nectandra Pechury*, *Pogostemon Patschouli*, *Valeriana officinalis*, *Pimpinella nigra* (Ausbeute 0,025 Proc.), *Asa foetida*, *Resina guajaci peruv.* etc.

Die sämmtlichen Fractionen des Chamillenöls enthalten, vermuthlich in Folge Zersetzung eines darin enthaltenen zusammengesetzten Aethers, eine geringe Menge von Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^{2}$, die ihnen durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge entzogen werden kann. Das bei der Darstellung des Chamillenöls mit übergehende Wasser enthält etwas Propionsäure: $C^{3}H^{6}O^{2}$. Petroleumäther entzieht den Chamillen Anthemin: $C^{18}H^{36}$; feine, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, bei 63 bis 64° C. schmelzende Nadeln.

Das Chamillenöl findet eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, die Dickflüssigkeit, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in 8 Thln. Alkohol von 90 Proc.

Das römische Chamillenöl, dargestellt aus den Blüthen von *Anthemis nobilis* (0,7 bis 1 Proc.), bildet ein blaugrün gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von 0,905 bis 0,915 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Butyl-, Amyl- und Hexyläthern der Isobuttersäure, Angelicasäure und vielleicht auch der Methylcrotonsäure mit einer öligen, campherartig riechenden, bei 213,5 bis 214,5° C. siedenden Flüssigkeit $C^{10}H^{16}O$, dem Anthemol.

Absynthöl, Wermuthöl, *Oleum Absynthii*, wird aus dem blühenden Kraut von *Artemisia Absynthium* dargestellt (Ausbeute etwa 0,4 Proc.). Das aus dem frischen Kraut erhaltene Oel ist von gesättigt grüner, das aus getrocknetem Kraut dargestellte von gelbgrüner Farbe. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,925 bis 0,950. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Das Absynthöl enthält ein gegen 160° C. siedendes Terpen $C^{10}H^{16}$ (Pinen), ferner Absynthol: $C^{10}H^{16}O$, ein gegen 198° C. siedendes, mit Tannaceton (s. dort) identisches Oel, sowie ein tiefblaues, mit dem Azulen des Chamillenöls in seinen Eigenschaften übereinstimmendes, bei 270 bis 300° C. siedendes Oel. Bei längerer Aufbewahrung nimmt das Absynthöl eine braune Farbe an.

Rosenöl.

Oleum Rosarum.

Das Rosenöl wird besonders in der Türkei durch sehr primitive Destillation der frischen Blüthen von *Rosa damascena*, welche hauptsächlich am Südabhang des Balkangebirges, namentlich in der Umgegend von Kisanlik angebaut wird, mit Wasser gewonnen. Etwa 5 kg der frischen Blüthen werden

in kupfernen, inwendig verzinnten Blasen mit der doppelten Menge Wasser übergossen und von dem Gemisch alsdann auf freiem Feuer etwa die Hälfte überdestillirt. Die auf diese Weise bei mehreren Operationen gewonnenen Destillate werden mit einander gemischt und von Neuem der Destillation unterworfen, bei der nur etwa $1/_6$ abgezogen wird. Das hierbei resultirende Destillat wird zur Abscheidung des Rosenöls bei einer nicht unter 15° C. herabsinkenden Temperatur einige Tage sich selbst überlassen, hierauf das auf der Oberfläche angesammelte Oel abgeschöpft und das Wasser zur Destillation neuer Rosenblüthen verwendet. 3000 bis 5000 kg frischer Rosenblätter liefern 1 kg Rosenöl. Ausser in der Türkei werden nur noch in Kleinasien und Persien namhafte Mengen von Rosenöl gewonnen; die Rosenölproduction in Algier und in Südfrankreich ist ohne Bedeutung. In neuerer Zeit ist auch von Schimmel & Co. in Leipzig Rosenöl aus den Blüthen von *Rosa centifolia* und aus den Blüthen von türkischen, in Deutschland cultivirten Rosen gewonnen worden (0,02 Proc.), welches in seinen Eigenschaften mit dem reinen, türkischen Rosenöl durchaus übereinstimmt: Deutsches Rosenöl —, ja ersteres sogar durch die Feinheit des Geruchs noch übertrifft.

Das türkische Rosenöl bildet bei 17° C. ein blassgelbliches, dickflüssiges, schwach linksdrehendes Liquidum von 0,875 bis 0,890 specif. Gewicht. Die Lieblichkeit des Geruchs tritt erst dann ganz hervor, wenn das Rosenöl stark verdünnt wird, sei es durch Lösen in Wasser oder Alkohol, oder durch Verreiben mit Zucker. Schon bei + 11 bis 16° C. scheiden sich in dem Rosenöl glänzende, irisirende, spiessige Krystalle aus, welche die ganze Flüssigkeit bis an die Oberfläche derartig durchsetzen, dass ein ziemlich dicker, durchscheinender Krystallbrei entsteht. Sowohl der Erstarrungspunkt des Rosenöls, sowie der Punkt, bei dem es sich wieder verflüssigt, wechselt nach dem Gehalt an Stearopten. Rosenöl aus den höher gelegenen Regionen des Balkanabhangs, sowie persisches, indisches und deutsches Rosenöl erstarren schon bei + 20° C. und darüber.

Das türkische Rosenöl enthält 12 bis 14 Proc., das deutsche Rosenöl 32 bis 34 Proc. Stearopten (durch Lösen des Oels in der zehnfachen Menge Alkohol von 75 Proc. bei 70 bis 80° C. und darauf folgendes Abkühlen der Lösung auf 0° quantitativ abscheidbar), Schimmel.

Das naturelle Rosenöl gehört in Folge seines eigenartigen Stearoptengehalts zu den in Alkohol am schwersten löslichen ätherischen Oelen; 1 Thl. davon bedarf mehr als 100 Thle. Alkohol von 90 Proc. zur Lösung. Das von dem an sich geruchlosen Stearopten befreite Rosenöl (s. oben) löst sich dagegen in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Das Rosenöl besteht aus einem Gemisch eines flüssigen, sauerstoffhaltigen und eines festen, sauerstofffreien Antheils. Der flüssige Antheil des Rosenöls, welcher der alleinige Träger des Wohlgeruchs desselben ist, enthält etwa 5 Proc. Aethylalkohol, sowie als Hauptbestandtheil inactives Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (s. unten), welches mit den Geraniolen des Andropogonöls, Pelargoniumöls, Citronellöls und anderer ätherischer Oele identisch ist: Siedepunkt 229 bis 230° C.; specif. Gewicht 0,883 bei 15° C. Ausserdem enthält das flüssige Rosenöl noch geringe Mengen zusammengesetzter Aether, sowie einer honigartig riechenden, nicht näher bekannten Substanz, die im Verein mit dem auch als Rhodinol und Roseol bezeichneten Geraniol den eigenlichen Rosengeruch bedingt.

Der feste Bestandtheil des Rosenöls, das Rosenölstearopten, welches wahrscheinlich von der Epidermis der Kelche und Blumenblätter der Rosen stammt, bildet im reinen Zustand eine farblose, fett- oder wachsartig riechende, optisch inactive, blätterige Masse, welche bei 33,5° C. schmilzt. Stearopten aus

deutschem Rosenöl schmilzt nach Schimmel bei 35 bis 36,5° C., aus türkischem Oel bei 33,5 bis 35° C. Die Zusammensetzung desselben soll der Formel $C^{16}H^{34}$ entsprechen. Trotz dieser äusseren Einheitlichkeit ist das Rosenölstearopten kein chemisches Individuum, da es sich in Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 22° und 40 bis 41° C. zerlegen lässt.

Prüfung. Der hohe Preis des Rosenöls veranlasst naturgemäss, sowohl den Producenten, als auch den Händler, leicht zu Fälschungen des naturellen Products. Da diese Fälschungen gewöhnlich schon am Productionsort selbst geschehen, so ist wohl mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass gegenwärtig reines, unvermischtes türkisches Rosenöl gar nicht im Handel existirt. Unter diesen Umständen dürfte dem deutschen Rosenöl entschieden der Vorzug gebühren. Der Werth des Rosenöls pflegt meist nur nach dem Geruch (in verdünntem Zustand, siehe S. 1083) und nach dem Krystallisationsvermögen bemessen zu werden. Gewöhnlich stellt man in letzterer Beziehung die Anforderung, dass es bei 12,5° C. eine reichliche Abscheidung der charakteristischen Stearoptenkrystalle (vergl. oben) zeige. Ein Rosenöl, welches diese Erscheinung in normaler Weise zeigt, bietet jedoch noch keineswegs eine Garantie der Unverfälschtheit. Wie bereits erwähnt, giebt es Rosenölsorten, die vermöge ihres Reichthums an Stearopten schon bei 20° C. und darüber erstarren. Derartige Oele vertragen naturgemäss einen beträchtlichen Zusatz eines fremden Oels, ohne dass der Erstarrungspunkt unter 12,5° C. herabgedrückt wird. Das fast ausschliessliche Verfälschungsmittel des Rosenöls bildet das ätherische Oel von *Andropogon Schoenanthus*, das sogenannte Rusaöl, indische Geraniumöl oder Palmarosaöl (siehe unten). Um den Geruch dieses Oels dem des Rosenöls möglichst ähnlich zu machen, setzt man es zwei bis drei Wochen lang in flachen Schalen dem Sonnenlicht aus. Ein derartiges Oel wird entweder einfach mit dem reinen Rosenöl vermischt, oder man besprengt die zu destillirenden Rosenblätter damit. Da dieses indische Geraniumöl meist optisch inactiv ist und sein Hauptbestandtheil, das Geraniol, identisch ist mit dem des flüssigen Antheils des Rosenöls (s. oben), so giebt es kaum ein anderes Mittel zum Nachweis desselben, als einen Vergleich des Geruchs und vielleicht der Krystallisationsfähigkeit des zu prüfenden Oels mit dem entsprechenden Verhalten eines als brauchbar anerkannten Products. Verfälschungen mit *Oleum Pelargonii*, *Oleum ligni Rhodii*, Rosenholzöl und Santelholzöl, kommen kaum vor. Auch Zusätze von Wallrath oder Paraffin finden zur Erhöhung der Krystallisationsfähigkeit kaum statt, da diese Substanzen sich in wesentlich anderer Weise abscheiden, als das Rosenölstearopten. Während letzteres die ganze Flüssigkeit gleichmässig in durchscheinenden, spiessigen Krystallen durchsetzt, scheiden sich jene Zusätze mehr am Boden des Aufbewahrungsgefässes in mehr oder minder undurchsichtigen Krystallen ab. Wallrath enthaltendes Stearopten unterscheidet sich von dem ächten durch die theilweise Verseifbarkeit (Bestimmung der Verseifungszahl s. S. 601).

Verdünnt man 1 Thl. Rosenöl mit 5 Thln. Chloroform und 20 Thln. Alkohol und filtrirt nöthigenfalls nach einer Stunde, so darf mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht geröthet werden (Pelargonium- und andere Oele).

Das Rosenöl findet keine arzneiliche Anwendung; es dient zur Herstellung feiner Parfüms.

Das eigentliche oder echte Geraniumöl (Pelargoniumöl, *Oleum Pelargonii*) wird in Algier, Spanien, Südfrankreich und auf der Insel Réunion aus den frischen Blüthen und Blättern von *Pelargonium roseum*, *P. odoratissimum* und *P. capitatum* durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein blassgelbes, linksdrehendes, rosenartig riechendes Liquidum von 0,890 bis

0,906 specif. Gewicht bei 15° C., welches häufig in Folge der darin gelösten Pelargonsäure: $C^9H^{18}O^2$, saure Reaction besitzt. Das Pelargoniumöl enthält als Hauptbestandtheil Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (s. unten), und Geranioläther der Methylcrotonsäure, sowie anscheinend auch der Buttersäure, Valeriansäure und Pelargonsäure.

Das Rosenholzöl ist in einer Menge von etwa 0,3 Proc. in der Wurzel und in dem unteren Stamm der auf den Canarischen Inseln wachsenden Winden, *Convolvulus scoparius* und *C. floridus*, enthalten. Es ist ein dickflüssiges, entfernt rosenartig riechendes Oel, welches nach Gladstone zu $^4/_5$ aus einem bei 249° C. siedenden Sesquiterpen $C^{15}H^{24}$ besteht, anscheinend jedoch auch Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, enthält.

Indisches Geraniumöl, Indisches Grasöl, Ingweröl, Rusaöl, Palmarosaöl, *Oleum Melissae indicae*, wird im mittleren und nördlichen Indien durch Destillation des Grases *Andropogon Schoenanthus* und anderer Andropogonarten mit Wasserdämpfen gewonnen. Dasselbe ist ein grünlichgelb gefärbtes, dünnflüssiges, optisch inactives oder schwach rechtsdrehendes Oel von rosenartigem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,890 bis 0,900. Es besteht im Wesentlichen aus dem bei 229 bis 230° C. siedenden Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}C(CH^3){=}CH{-}CH^2.OH$.
Letztere Verbindung, welche den Charakter eines einatomigen Alkohols trägt, ist in Weingeist und in Aether in jedem Verhältniss löslich. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,883. Gasförmiger Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff führen das Geraniol in flüssiges Geraniolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, und Geraniolbromid: $C^{10}H^{17}Br$, über. P^2O^5 bildet das mit dem Dipenten identische Geranien: $C^{10}H^{16}$. $KHSO^4$ führt das Geraniol in ein Terpen mit offener Kohlenstoffkette, olefinisches Terpen: $C^{10}H^{16}$*), über, wenn es damit 20 Minuten lang auf 170° C. erhitzt wird; Siedepunkt 172 bis 174° C., specif. Gewicht 0,8232 bei 20° C.

Wird Geraniol mit gepulvertem, frisch geschmolzenem Chlorcalcium auf 50° C. erwärmt, die Lösung filtrirt und auf — 10° C. abgekühlt, so scheidet sich krystallinisches Geraniol-Chlorcalcium: $2\,C^{10}H^{18}O + CaCl^2$, ab, aus welchem durch Wasserzusatz reines Geraniol gewonnen werden kann. Auf diese Weise lässt sich das Geraniol auch aus geraniolenthaltenden ätherischen Oelen isoliren.

Bei vorsichtiger Oxydation (s. S. 1101) geht das Geraniol in Citral: $C^{10}H^{16}O$, und in Geraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, über. Letztere wird bei 0° durch Einwirkung von Schwefelsäure von 70 Proc. in die bei 103,5° C. schmelzende Isogeraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, verwandelt. Bei stärkerer Oxydation liefert das Geraniol Methyl-Hexylenketon (s. S. 1128), Aceton, Ameisensäure, Essigsäure und β-Methyl-Adipinsäure (s. S. 1131).

Geraniolformiat: $C^{10}H^{17}.OCHO$, ist ein wohlriechendes, bei 104 bis 105° C. (bei 10 mm Druck) siedendes Liquidum. Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, riecht lavendelölartig; es siedet bei 111 bis 115° C. (bei 10 mm Druck). Bei der directen Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen werden diese Ester zersetzt. Sie entstehen beim Kochen von Geraniol mit den betreffenden Säuren.

Dem indischen Grasöl ist sehr ähnlich das Citronengrasöl oder das Citronella-, Bartgras-, Lemongrasöl, welches aus *Andropogon nardus*,

*) Solche „olefinische Terpene“ scheinen auch in einigen ätherischen Oelen vorzukommen, z. B. im Bay-Oel und im Hopfenöl.

einem in Ostindien, auf Ceylon und auf den Molukken cultivirten Grase, erhalten wird. Das Citronellaöl bildet ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0,895 bis 0,910 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält etwas Camphen und Limonen, 1 bis 2 Proc. Links-Borneol: $C^{10}H^{18}O$, bis zu 30 Proc. Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, sowie Citral: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 1101).

Um aus Citronellaöl technisch Geraniol darzustellen, werden 100 kg davon mit einer Lösung von 10 bis 15 kg Kalihydrat in 50 bis 70 kg Alkohol 2 bis 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol alsdann abdestillirt, das Geraniol mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt. Der in dem Citronellaöl enthaltene Citronellaldehyd wird durch die alkoholische Kalilauge in schwer flüchtige polymere Producte verwandelt.

Der Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, Citronellal, Citronellol, Citronellon, ist ein angenehm riechendes, bei 204 bis 209° C. siedendes Oel von 0,868 specif. Gewicht bei 15° C. Durch feuchtes Silberoxyd wird er zu flüssiger Citronellasäure: $C^{10}H^{18}O^2$, durch kräftigere Oxydationsmittel zu Isovaleriansäure oxydirt. Kaliumdichromat und Schwefelsäure führen die Citronellasäure in eine bei 82 bis 83° C. schmelzende Pimelinsäure: $C^7H^{12}O^4$, über.

Ausser zur Fälschung des Rosenöls dienen beide Grasöle zum Parfümiren. Die Handelswaare enthält bisweilen Alkohol, bisweilen auch fettes Oel.

Linaloëöl (Aloëholzöl) wird aus dem Holz der in Mexico heimischen Burseracee *Bursera Delpechiana* durch Destillation gewonnen. Das Oel hat einen angenehmen Geruch; es besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,875 bis 0,890. Der Hauptbestandtheil des Linaloëöls ist das bei 195 bis 199° C. siedende Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$. Das Linaloëöl, welches linksdrehend ist, dient zur Herstellung der sogenannten Maiblumenessenz.

Das aus *Licari Kanali* gewonnene Licariöl enthält als Hauptbestandtheil Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$ (Licareol).

Ueber Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, welches im Bergamottöl, Lavendelöl und Petitgrainöl vorkommt, s. S. 1103. Linaloolformiat: $C^{10}H^{17}.OCHO$, bei 100 bis 103° C. (bei 10 mm Druck) siedend, riecht ähnlich wie Linaloolacetat.

Rainfarrnöl, *Oleum Tanaceti*, wird durch Destillation der frischen Blüthen und Blätter von *Tanacetum vulgare* mit Wasserdämpfen gewonnen (0,15 bis 0,25 Proc.). Es ist eine bewegliche, gelbliche, leicht braun werdende Flüssigkeit von durchdringend widerlichem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,923 (aus frischem Kraut dargestellt) oder 0,954 bei 15° C. (aus trockenem Kraut gewonnen). Es destillirt zum grössten Theil bei 192 bis 207° C. über. Es enthält etwa 1 Proc. eines Terpens $C^{10}H^{16}$, sowie als Hauptbestandtheil das mit dem Thujon, Absynthol und Salveol identische*) Keton Tanaceton: $C^{10}H^{16}O$. Das Tanaceton bildet ein gegen 200° C. siedendes, rechtsdrehendes Liquidum von 0,9126 specif. Gewicht bei 20° C. Mit $NaHSO^3$ liefert es eine krystallisirbare Verbindung, mit Hydroxylamin ein bei 51,5° C. schmelzendes Oxim: $C^{10}H^{16}N.OH$. Durch 24stündiges Erhitzen auf 280° C. geht das Tanaceton in eine isomere, kümmelartig riechende, bei 220 bis 235° C. siedende Verbindung, das Carvotanaceton, über. Bei der Oxydation mit verdünnter Kaliumperman-

*) Nach Semmler ist das Tanaceton nur mit dem Absynthol identisch, mit dem Thujon und Salveol dagegen stereoisomer.

ganatlösung resultiren zwei isomere **Tanacetketocarbonsäuren**: $C^{10}H^{16}O^{3}$, von denen die eine in Nadeln (Schmelzpunkt 78° C.), die andere in Blättchen (Schmelzpunkt 74,5° C.) krystallisirt.

Nach **Bruylants** soll das Rainfarrnöl noch etwa 26 Proc. einer alkoholartigen, bei 203 bis 205° C. siedenden Verbindung $C^{10}H^{18}O$ enthalten, die bei der Oxydation mit Chromsäure Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, liefert. Das Rainfarrnöl fand früher arzneiliche Anwendung. Dasselbe besitzt giftige Eigenschaften.

Wurmsamenöl, *Oleum Cinae*, aus dem sogenannten Wurmsamen, den unentfalteten Blüthenköpfchen von *Artemisia Cina*, darstellbar (2 Proc.), ist ein blassgelbes, dünnflüssiges, widerlich riechendes Oel von 0,915 specif. Gewicht bei 20° C. Dasselbe besteht fast ausschliesslich aus **Cineol**: $C^{10}H^{18}O$, welches chemisch identisch ist mit **Eucalyptol** und **Cajeputol**. Ueber das Verhalten desselben siehe S. 1127.

Safranöl, *Oleum Croci*, aus den Narben von *Crocus sativus* destillirbar, ist ein gelbes, stark stearoptenhaltiges Liquidum, dessen Zusammensetzung nicht näher bekannt ist.

Jasminöl. Die Blumen von *Jasminum officinale* enthalten nur eine sehr geringe Menge eines sehr wohlriechenden ätherischen Oels, welches gewöhnlich durch Ausziehen der Blumen mit fettem Oel oder mit Alkohol gewonnen wird. Das reine ätherische Oel bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen ein Stearopten ausscheidet. Unächtes Jasminöl wird aus den Blüthen von *Philadelphus coronarius* durch Extraction mit Aether erhalten. Das ächte Jasminöl dient zur Herstellung von Parfüms.

Hopfenöl. Der Hopfen, d. h. die getrockneten weiblichen, unbefruchteten Blüthenkätzchen von *Humulus Lupulus*, enthält 0,6 bis 0,8 Proc. eines gelblichen, stark nach Hopfen riechenden, bitter schmeckenden ätherischen Oels von 0,86 bis 0,88 specif. Gewicht. Das Hopfenöl ist ein Gemenge von viel Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, mit Terpenen: $C^{10}H^{16}$, die bei 160 bis 165° C. und bei 175° C. sieden. Ausserdem enthält das Hopfenöl eine dem Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, ähnliche Verbindung und deren Valeriansäureäther. Durch schmelzendes Kalihydrat wird das Hopfenöl zersetzt in Terpene: $C^{10}H^{16}$, und in kohlensaures und isovaleriansaures Kalium.

Das sogenannte **Hopfenmehl**, **Lupulin**, liefert etwa 2 Proc. eines ähnlichen Oels.

Rautenöl, *Oleum Rutae*. Die sämmtlichen Theile der Gartenraute (*Ruta graveolens*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein grünliches oder gelbliches ätherisches Oel von starkem, eigenartigem Geruch und scharfem, bitterlichem Geschmack. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 0,830 bis 0,840. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc. Das Rautenöl besteht im Wesentlichen aus dem bei 223 bis 225° C. siedenden Methyl-Nonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$ (s. S. 312), gemengt mit wechselnden Mengen von Terpenen. Das Rautenöl findet sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Sassafrasöl, *Oleum Sassafras*, wird in Nordamerika in beträchtlichen Mengen durch Destillation des geraspelten Wurzelholzes von *Sassafras officinalis* s. *Laurus Sassafras* mit Wasserdämpfen gewonnen (2,6 Proc.). Frisch bereitet ist es ein farbloses, bald gelb bis röthlichgelb werdendes, schwach rechtsdrehendes Oel von fenchelartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,070 bis 1,075 bei 15° C. Das Sassafrasöl besteht bis

zu 10 Proc. aus einem bei 155 bis 157° C. siedenden Terpen: $C^{10}H^{16}$ (Safren), geringen Mengen von Eugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$, und aus etwa 90 Proc. eines bei niedriger Temperatur krystallisirbaren, bei 231 bis 233° C. siedenden, bei + 8° C. schmelzenden Stearoptens: $C^{10}H^{10}O^{2}$ (Safrol) vom specif. Gewicht 1,108 bei 15° C. (vergl. unten). Das Safrol, welches sich auch in dem Campheröl, Massoyrindenöl, Zimmtblätteröl und Sternanisöl (von *Illicium anisatum* und *I. religiosum*) findet, scheidet sich aus dem Sassafrasöl in der Kälte in Krystallen aus; häufig besteht sogar das Handelsproduct fast ausschliesslich daraus. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (100 g Safrol, 250 g KOH, 500 ccm Alkohol, 24 Stunden im Wasserbad erhitzt) geht das Safrol in das damit isomere Isosafrol über:

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\\ O\\ O\end{cases}\!\!>CH^2 \qquad\qquad C^6H^3\begin{cases}CH=CH-CH^3\\ O\\ O\end{cases}\!\!>CH^2$$

Safrol Isosafrol.

Das Isosafrol bildet ein bei 246 bis 248° C. siedendes Oel, welches auch bei — 18° C. flüssig bleibt. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Isosafrol reichliche Mengen von Piperonal: $C^8H^6O^3$ (5 g Isosafrol, 25 g $K^2Cr^2O^7$, 8 g H^2SO^4, 80 g H^2O).

Safrol und Isosafrol lösen sich in Alkohol in jedem Mengenverhältniss; concentrirte Schwefelsäure löst beide mit intensiv rother Farbe. Beim Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) liefert das Safrol und das Isosafrol neben anderen Producten Piperonal: $C^8H^6O^3$, s. S. 965, und Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$. Das Sassafrasöl findet zum Parfümiren von Seifen, sowie, besonders in Amerika, als Volksarzneimittel Anwendung; bisweilen dient es auch als Verfälschungsmittel theuerer ätherischer Oele.

Sandelholzöl, *Oleum ligni santalini*, durch Destillation des gelben ostindischen Sandelholzes (von *Santalum album*) gewonnen (2,5 bis 4 Proc.), ist ein blassgelbliches bis gelbes, dickflüssiges, linksdrehendes Liquidum von angenehmem, ambraartigem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,975 bis 0,985. In der Kälte erstarrt es fast vollständig. Das Sandelholzöl siedet bei 300 bis 340° C. Es besteht nach Chapoteaut im Wesentlichen aus Santalol: $C^{15}H^{26}O$, Siedepunkt 310° C., und Santalal: $C^{15}H^{24}O$, Siedepunkt 300° C. Das Sandelholzöl dient besonders zu Parfümeriezwecken; zeitweilig hat dasselbe auch, an Stelle des Copaivabalsams, Anwendung zu arzneilichen Zwecken gefunden. Es löse sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Verhältniss.

Das australische Sandelholzöl von *Santalum Preissii* ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; specif. Gewicht 1,022; das von *S. cygnorum* hat ein specifisches Gewicht von 0,953 bei 15° C. Das westindische Sandelöl ist rechtsdrehend; specif. Gewicht 0,963 bis 0,967 bei 15° C. Das afrikanische Sandelöl hat ein specifisches Gewicht von 0,969 bei 15° C. (Schimmel).

Ostindisches Sandelholzöl löst sich bei 20° C. in 10 bis 12 Gewthln. Alkohol von 70 Vol.-Proc.; westindisches erst in 50 bis 70 Thln.; Cedernholzöl, welches zur Verfälschung des Sandelholzöls dient, löst sich in 100 Thln. Alkohol von 70 Vol.-Proc. noch nicht vollständig auf (Schimmel).

Cedernholzöl, *Oleum cedrae virginicae*, das ätherische Oel des Holzes von *Juniperus virginiana* (3,5 Proc.), bildet ein linksdrehendes, dickflüssiges Liquidum oder eine weiche, krystallinische Masse, welche aus einem Gemenge von flüssigem, bei 274° C. siedendem, mit dem Cadinen indentischem Cedren: $C^{15}H^{24}$, und festem, bei 74° C. schmelzendem Cederncampher: $C^{15}H^{26}O$, be-

steht. Specif. Gewicht 0,940 bis 0,960 bei 15° C. Dient zu optischen Zwecken und zum Parfümiren des Bleistiftholzes.

Das Cedernblätteröl (von *Juniperus virginiana*) ist ein linksdrehendes, dünnflüssigeres Liquidum von 0,884 specif. Gewicht bei 15° C. Das Libanon-Cedernholzöl (von *Cedrus libanotica*) hat ein specifisches Gewicht von 0,985 bei 15° C.

Cascarillöl. Die Cascarillrinde (von *Croton Eluteria*) liefert bei der Destillation etwa 1,5 Proc. eines gelblichen, aromatisch riechenden und schmeckenden ätherischen Oels von 0,91 bis 0,93 specif. Gewicht. Dasselbe besteht aus einem Gemenge eines bei 172° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, mit einem höher siedenden sauerstoffhaltigen Körper.

Baldrianöl.

Oleum Valerianae.

Bei der Destillation der frisch getrockneten und zerkleinerten Baldrianwurzel (von *Valeriana officinalis*) resultiren 1 bis 1,2 Proc. eines neutralen oder doch nur schwach sauer reagirenden ätherischen Oels. Alte Baldrianwurzel liefert stets ein sauer reagirendes Oel. Die Farbe des Oels ist je nach der Art der zur Destillation verwendeten Baldrianwurzel gelb, bräunlich oder grünlich. Auch der Geruch desselben ist je nach dem Alter des Oels ein verschiedener. Das aus frischer Baldrianwurzel frisch dargestellte Baldrianöl ist fast geruchlos; erst bei der Aufbewahrung, namentlich bei Berührung mit der Luft, nimmt es einen durchdringenden, widrigen Baldriangeruch und damit gleichzeitig auch saure Reaction an. Das Baldrianöl besitzt grosse Neigung zum Verharzen. Auch das frisch destillirte Oel ist etwas dickflüssig. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,940 und 0,950. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc.

Das Baldrianöl enthält etwa 20 Proc. eines bei 150 bis 160° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, welches in Pinen und Camphen zerlegt werden kann. Es enthält ferner Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$; Ameisensäure-, Essigsäure- und Valeriansäureäther des Borneocamphers: $C^{10}H^{17}.OCHO$, $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, $C^{10}H^{17}.OC^5H^9O$, bei 225 bis 260° C. siedend; Borneoläther: $C^{10}H^{17}.O.C^{10}H^{17}$, eine bei 285 bis 290° C. siedende, grünlich gefärbte, syrupartige Flüssigkeit. Nach Bruylants enthält das Baldrianöl noch eine bei 205 bis 215° siedende flüssige Verbindung $C^{10}H^{18}O$, die bei der Oxydation Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und andere Körper liefert, und vielleicht aus einem Gemisch von Terpineol und Borneol besteht. Wird bei der Destillation der in der Retorte verbleibende, über 300° C. siedende, dickflüssige Rückstand weiter erhitzt, so destillirt noch eine geringe Menge eines tief blau gefärbten Oels über.

Fügt man zu der Lösung von 1 Thl. Baldrianöl in 20 Thln. Schwefelkohlenstoff 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Mischung roth und auf Zusatz von 1 Thl. Salpetersäure (1,20 specif. Gewicht) schön violett oder blau (Flückiger). Auch durch Salpetersäure allein (1,35 specif. Gewicht) erleidet das Baldrianöl vorübergehend eine Blaufärbung.

Das Baldrianöl findet Anwendung als innerliches Arzneimittel. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specifische Gewicht und durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc.

Das Speikwurzelöl, zu etwa 1,5 Proc. aus der Wurzel von *Valeriana celtica* gewonnen, ist wesentlich verschieden vom Baldrianöl. Es hat einen aromatischen, an Römisch-Kümmelöl und Patchouliöl erinnernden Geruch. Das specifische Gewicht beträgt 0,967; es siedet bei 250 bis 300° C.

Kessowurzelöl, aus der japanischen Baldrianwurzel, *Valeriana officinalis*, stammend (Ausbeute 6 Proc.), besitzt einen ungemein aromatischen Geruch. Specifisches Gewicht 0,990; Siedepunkt 170 bis 305° C. Es enthält wie das gewöhnliche Baldrianöl Terpene: $C^{10}H^{16}$, und zwar Links-Pinen und Dipenten, sowie Borneol, Terpineol und den Essigsäure- und Valeriansäureäther des Borneols. Ausserdem sind darin 30 bis 40 Proc. des gegen 300° C. siedenden, zähflüssigen Kessylacetats: $C^{14}H^{23}O^{2}.C^{2}H^{3}O$, vom specif. Gewicht 1,03 enthalten, sowie geringe Mengen von Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, und von blau gefärbtem Oel.

Der Kessylalkohol: $C^{14}H^{24}O^{2}$, welcher durch Verseifung des Kessylacetats gewonnen wird, bildet farblose, geruchlose, bei 85° C. schmelzende, rhombische Krystalle. Mit Säuren liefert er, ebenso wie das Kessylacetat, rothe bis violette Färbungen.

Das Angelicaöl, *Oleum Angelicae radicis*, durch Destillation der Wurzel von *Archangelica officinalis* mit Wasserdämpfen gewonnen (etwa 1 Proc.), bildet ein gelbliches, allmälig bräunlich werdendes, etwas dickflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von aromatischem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17° C. 0,915 (nach Schimmel 0,855 bis 0,905 bei 15° C.). Das Angelicaöl enthält eine kleine Menge eines bei 158° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, als Hauptproduct ein bei 171 bis 175° C. siedendes, Phellandren enthaltendes Terpen, welches mit HCl eine bei 127° C. schmelzende Verbindung: $C^{10}H^{16}.HCl$, liefert und ein bei 250° C. siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$. Dasselbe dient zur Liqueurfabrikation.

Das ätherische Oel des Angelicasamens, *Oleum Angelicae seminis* (Ausbeute 1,15 Proc.), ist im frisch bereiteten Zustand ein bernsteingelbes, rechtsdrehendes Liquidum von 0,855 specif. Gewicht bei 15° C. Ausser Terpenen (Phellandren) der Formel $C^{10}H^{16}$ enthält es Aether der Methyl-Aethylessigsäure (siehe S. 395) und der Oxymyristinsäure: $C^{14}H^{28}O^{3}$. Letztere Säure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, bei 51° C. schmelzenden Blättchen.

Irisöl, *Oleum Iridis florentinae* (Veilchenwurzelöl), durch Destillation der zerkleinerten Wurzel von *Iris florentina* mit Wasserdämpfen darstellbar (Ausbeute 0,1 bis 0,2 Proc.), bildet eine gelbe, butterartige, bei 38 bis 40° C. schmelzende Masse von veilchenartigem Geruch. Der feste Antheil des Irisöls, der sogenannte Iriscampher, besteht aus Myristicinsäure: $C^{14}H^{28}O^{2}$; der flüssige Antheil, welcher allein der Träger des lieblichen Geruchs ist, enthält neben Aethern der Myristicinsäure und Oelsäure das veilchenartig riechende Keton Iron: $C^{13}H^{20}O$ oder $C^{11}H^{17}-CO-CH^{3}$. Das Irisöl dient zu Parfümeriezwecken.

Das Iron ist eine farblose, in starker Verdünnung angenehm veilchenartig riechende Flüssigkeit, die bei 16 mm Druck bei 144° C. siedet und bei 20° C. ein specifisches Gewicht von 0,939 besitzt. Durch 12stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure geht es in Iren: $C^{13}H^{18}$, ein farbloses Oel, über.

Ein dem Iron in der Constitution nahestehendes, damit isomeres Keton Jonon: $C^{13}H^{20}O$, welches synthetisch gewonnen werden kann, gleicht dem Iron nahezu im Geruch; letzteres wird als „Veilchenduft" für Parfümeriezwecke verwendet.

Das Jonon wird durch moleculare Umlagerung des Pseudojonons: $C^{13}H^{20}O$, gewonnen, indem letzteres mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden zum Sieden erhitzt wird. Es siedet unter 12 mm Druck bei 126 bis 128° C. und hat bei 20° ein specifisches Gewicht von 0,935. In starker Verdünnung besitzt es den Geruch der frischen blühenden Veilchen.

Das Pseudojonon lässt sich durch Condensation von Citral (s. S. 1101) mit Aceton gewinnen. Zu diesem Zweck werden gleiche Theile davon mit gesättigtem Barytwasser mehrere Tage lang geschüttelt, das Reactionsproduct alsdann mit Aether ausgeschüttelt und durch wiederholte Rectification im luftverdünnten Raum gereinigt. Das Pseudojonon siedet unter 12 mm Druck bei 143 bis 145° C.

Iwarancusaöl, Vetiveröl, welches in geringer Menge (0,1 bis 0,8 Proc.) in der Wurzel von *Andropogon muricatus* enthalten ist, zeigt einen dem Irisöl ähnlichen Geruch. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 1,01 bis 1,02 bei 15° C. und löst sich in 2 Vol.-Thln. Alkohol von 80 Proc.

Arnicaöl. Die Wurzel von *Arnica montana* enthält je nach ihrem Alter 0,4 bis 1,1 Proc. eines grünlichgelben Oels von 0,9975 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe besteht zu $^1/_5$ aus dem Isobuttersäureäther des Phlorols: $C^8H^9O . C^4H^7O$, zu $^4/_5$ aus dem Dimethyläther des Thymohydrochinons (siehe S. 933), sowie in geringer Menge aus dem Methyläther eines Phlorols.

Das Arnicawasser, welches bei der Destillation des Arnicaöls gewonnen wird, enthält Isobuttersäure, neben geringen Mengen von Ameisensäure und Valeriansäure.

Die Zusammensetzung des in der Kälte erstarrenden ätherischen Oels der Blüthen von *Arnica montana* (Ausbeute 0,04 Proc.) ist nicht näher bekannt. Specif. Gewicht 0,905 bei 15° C.

Kuromojiöl, aus dem Holz von *Lindera sericea*, einer japanischen Laurinee, dargestellt, hat bei 18° C. ein specifisches Gewicht von 0,901. Dasselbe enthält Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe S. 1098), und Links-Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (siehe S. 934).

Guajakholzöl, das ätherische Oel des Holzes einer unbekannten südamerikanischen Guajakart (6 Proc.), ist ein zähflüssiges, bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrendes Liquidum von veilchen- und theeartigem Geruch. Dasselbe enthält ein gut krystallisirendes, bei 91° C. schmelzendes Stearopten von alkoholartigem Charakter: $C^{14}H^{24}O$ oder $C^{15}H^{26}O$ oder $C^{17}H^{30}O$ (Champacol).

Champacaöl, ein hellgelbes, dünnflüssiges, im Geruch an Irisöl erinnerndes Liquidum soll aus den Blüthen von *Michelia Champaca* gewonnen werden.

Damianablätteröl, von *Turnera diffusa*, *T. microphylla* und *T. aphrodisiaca* (0,9 Proc.), ist ein grünliches, dickflüssiges Oel von chamillenartigem Geruch. Specif. Gewicht 0,986; Siedep. 250 bis 310° C. Enthält in den hochsiedenden Antheilen ein blau gefärbtes Oel (Schimmel).

Boldoblätteröl, von *Boldo fragrans* stammend (2 Proc.), zeigt pfefferartigen, narkotischen Geruch. Specif. Gewicht 0,918 bis 0,945; Siedep. 175 bis 250° C. Enthält Terpene und sauerstoffhaltige Bestandtheile (Schimmel).

Evodiaöl, aus dem Samen von *Xanthoxylum Hamiltonianum* dargestellt (3,8 Proc.), ist ein hellgelbes, angenehm nach Bergamottöl und Geraniumöl riechendes Liquidum. Zur Desodorirung von Jodoform empfohlen (Schimmel).

Porstöl, Porschöl, zu 0,4 Proc. im Kraut von *Ledum palustre* enthalten, zeigt ein specif. Gewicht 0,932 bei 15° C. Es siedet zwischen 180 und 250° C. Nach Fröhde ist es ein röthliches, sauer reagirendes Oel, welches an Kalilauge Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, sowie eine ölige, stark riechende Säure: $C^8H^{10}O^4$ (?), abgiebt. Ausserdem soll dasselbe ein bei 160° C. siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, ein bei 240 bis 242° C. siedendes Oel: $C^{10}H^{16}O$, und Ledumcampher: $C^{15}H^{26}O$ (s. dort), enthalten.

Kikublätteröl, von *Pyrethrum indicum* (Japan) stammend, riecht campherartig. Specif. Gewicht 0,885; Siedepunkt 165 bis 175° C. Kikublüthenöl siedet zwischen 180 und 220° C. (Schimmel).

Das aus *Pyrethrum parthenium* (0,03 Proc.) gewonnene Oel vom specif. Gewicht 0,960 bei 15° C. enthält Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Borneoläther.

Nigellaöl, Schwarzkümmelöl, zu etwa 0,4 Proc. in dem Samen von *Nigella damascena* enthalten, ist ein fenchel- oder bittermandelartig riechendes Liquidum von 0,899 specif. Gewicht bei 15° C., welches als solches und in seinen Lösungen bläulich fluorescirt.

Asarumöl, das Oel der Wurzel von *Asarum europaeum* (1,1 Proc.), ist ein dickflüssiges, bräunlich gefärbtes Liquidum von 1,046 specif. Gewicht. Dasselbe enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, Eugenolmethyläther: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, vom Siedepunkt 247 bis 253° C., Asaron: $C^{12}H^{16}O^3$ (s. dort), und höher siedende, sauerstoffhaltige Körper.

Das ätherische Oel der Wurzel von *Asarum canadense* (3 Proc.) zeigt ein specif. Gewicht 0,953. Es scheint die gleichen Bestandtheile zu enthalten wie das Oel von *A. europaeum*, mit Ausnahme des Asarons, welches darin fehlt. Bei der Destillation spaltet das Oel von *A. canadense* beträchtliche Mengen von Essigsäure, vermuthlich als Zersetzungsproduct eines zusammengesetzten Aethers, ab.

Wenig bekannte ätherische Oele. Das ätherische Oel der Curcumawurzel, *Curcuma longa* (5 Proc.), vom specif. Gewicht 0,942, enthält Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Carvacrol (s. S. 935); das Oel der Zittwerwurzel, *Curcuma Zedoaria* (1,6 Proc.), vom specif. Gewicht 0,992, enthält Cineol (siehe S. 1127); das Oel der Galgantwurzel, *Alpinia Galanga* (1 Proc.), vom specif. Gewicht 0,92, enthält Cineol (s. S. 1127); das Oel der Schlangenwurzel, *Aristolochia Serpentaria* (2 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,988, das von *A. reticulata* vom specif. Gewicht 0,973 bei 20° C., enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, und Valeriansäure-Borneoläther: $C^{10}H^{17}.OC^5H^{11}O$ (60 Proc.); das Oel der Bärwurzel, *Meum athamanticum* (0,67 Proc.), siedet zwischen 170 und 300° C., specif. Gewicht 0,999 bei 21° C,; das Oel der Beifusswurzel, *Artemisia vulgaris* (0,1 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,920; das Eberwurzöl, *Carlina acaulis* (1,5 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 1,034; das Costuswurzelöl, *Costus speciosus* (1 Proc.), ist rechtsdrehend, specif. Gewicht 0,982; das Peucedanumöl, *Peucedanum officinale* (0,2 Proc.), scheidet in der Kälte einen festen, bei 100° C. schmelzenden Körper ab, specif. Gewicht 0,902; das Oel der Nelkenwurz, *Geum urbanum* (0,04 Proc.), besitzt zimmtartigen Geruch und scheidet in der Kälte Stearopten ab; das Liebstocköl, *Levisticum officinale* (0,6 bis 1 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 1,035; das Pimpinellwurzelöl, *Pimpinella Saxifraga* (0,025 Proc.), siedet zwischen 240 und 310° C., specif. Gewicht 0,959; das Moschuswurzelöl, *Ferula Sumbul* (0,28 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,954.

Das Culilabanrindenöl, *Laurus Culilaban* (3,5 Proc.) enthält Eugenol; das Casca preciosa-Oel der Rinde von *Mespilodaphne pretiosa* (1,1 Proc.), riecht zimmtartig, specif. Gewicht 1,118; das Angosturarindenöl, *Galipea Cusparia* (1,5 Proc.) ist schwach linksdrehend, specif. Gewicht 0,936; das Paracotorindenöl (1,5 Proc.) vom specif. Gewicht 1,018, enthält als Hauptbestandtheil Cadinen: $C^{15}H^{24}$, neben Methyleugenol (s. S. 1125); das Wintersrindeöl: *Drimys Winteri* (0,64 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,945.

Das Moschussamenöl, *Hibiscus Abelmoschus* (0,1 bis 0,25), erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur, specif. Gewicht 0,900 bei 25° C.; das Möhrensamenöl, *Daucus Carota* (1,2 Proc.), ist linksdrehend, es enthält Pinen und Cineol (siehe S. 1127), specif. Gewicht 0,87 bis 0,93; das Chenopodiumsamenöl, *Chenopodium anthelminticum*, hat ein specifisches Gewicht von 0,970; das Chenopodiumkrautöl, *Chenopodium ambrosioides* (0,25 Proc.), riecht nach Trimethylamin, specif. Gewicht 0,901; das Perseablätteröl, *Persea gratissima*, enthält Estragol (s. S. 1121), specif. Gewicht 0,960.

III. Stickstoffhaltige ätherische Oele

sind bisher nur in sehr geringer Anzahl bekannt geworden. Ueber die stickstoffhaltigen Oele von *Tropaeolum majus*, von *Lepidium sativum* und von *Nasturtium officinale* siehe S. 985.

IV. Schwefelhaltige ätherische Oele

finden sich besonders in der Familie der Cruciferen vor, und gehören zum Theil zur Gruppe der Allylverbindungen. Die beststudirten davon, das Cochleariaöl, das Oel von *Allium ursinum* und das Allylsenföl, sind bereits früher (vergl. S. 721, 650 und 722) eingehender besprochen, die weniger bekannten hierbei kurz erwähnt worden. Ueber das ätherische Oel der Wurzel von *Reseda odorata* siehe S. 985.

Das Knoblauchöl, *Oleum Allii sativi* (Ausbeute 0,09 Proc.), ist ein gelbliches, intensiv knoblauchartig riechendes Liquidum von 1,0525 specif. Gewicht bei 14,5° C. Dasselbe enthält nach Semmler kein Allylsulfid: $(C^3H^5)^2S$, und keine Terpene, sondern etwa 6 Proc. eines bei 66 bis 69° C. (unter 16 mm Druck) siedenden Disulfids $C^6H^{12}S^2$, und etwa 60 Proc. eines bei 78 bis 80° C. (unter 16 mm Druck) siedenden Disulfids $C^6H^{10}S^2$. Der Rest wird gebildet von Körpern der Formel $C^6H^{10}S^3$ und $C^6H^{10}S^4$.

Das Zwiebelöl, *Oleum Allii cepae* (Ausbeute 0,005 Proc.), ist ein linksdrehendes, bräunliches Liquidum von 1,041 specif. Gewicht bei 8,7° C. Das Zwiebelöl enthält nach Semmler ebenfalls kein Allylsulfid und keine Terpene, sondern als Hauptbestandtheil das bei 75 bis 83° C. (unter 10 mm Druck) siedende Disulfid $C^6H^{12}S^2$, neben schwefelreicheren Verbindungen derselben Radicale.

Das Asa foetida-Oel, durch Destillation der *Asa foetida* mit Wasserdämpfen gewonnen, bildet eine linksdrehende, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,970 bis 0,980 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält 6 bis 8 Proc. eines, wahrscheinlich mit Pinen identischen Terpens, 20 Proc.

eines blau gefärbten Oels $(C^{10}H^{16}O)^n$, welches durch Einwirkung von Natrium in Cadinen: $C^{15}H^{24}$, übergeht, 45 Proc. eines bei 80 bis 85° C. (unter 9 mm Druck) siedenden Disulfids $C^7H^{14}S^2$, 20 Proc. eines bei 126 bis 127° C. (unter 9 mm Druck) siedenden Disulfids $C^{11}H^{20}S^2$, sowie geringe Mengen $C^8H^{16}S^2$ und $C^{10}H^{12}S^2$.

E. Campherarten.

Als Campherarten fasst man eine Anzahl durch Flüchtigkeit und eigenthümlichen Geruch ausgezeichnete, krystallisirbare, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Pflanzenstoffe zusammen, welche sich meist bei der Abkühlung sauerstoffhaltiger ätherischer Oele oder beim Stehen derselben an der Luft ausscheiden. Von den zahlreichen Verbindungen, welche dieser Körperclasse angehören, sind bereits eine beträchtliche Anzahl, besonders weniger genau bekannter, bei den betreffenden ätherischen Oelen erwähnt worden (s. dort). Im Nachstehenden sollen besonders zwei der wichtigsten und am besten studirten Campherarten, der Laurineencampher und der Borneocampher, eine eingehendere Erörterung finden.

Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$.

Moleculargewicht: 152.

(In 100 Thln., C: 78,94; H: 10,53; O: 10,53.)

Syn.: Campher, Camphor, Japancampher, *Camphora.*

Geschichtliches. Der Laurineencampher, gewöhnlich schlechtweg „Campher" genannt, scheint in der Mitte des 6. Jahrhunderts durch die Araber nach Europa gelangt zu sein.

Vorkommen. Der Laurineencampher findet sich in allen Theilen des in China und Japan heimischen Campherbaums, *Laurus Camphora* s. *Cinnamomum Camphora* s. *Camphora officinarum.* Die älteren Bäume enthalten den Campher meist im festen, krystallisirten Zustand (2 bis 3 Proc.), während die jüngeren Bäume, namentlich in den Zweigen und Blättern, nur Campheröl, ein Gemisch eines gegen 175° C. siedenden, mit Dipenten identischen Terpens $C^{10}H^{16}$ mit Laurineencampher und anderen Stoffen (s. unten) enthalten. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass der Laurineencampher erst allmälig durch Oxydation jenes Terpens gebildet wird. Auch manche ätherische Oele, z. B. das Rosmarinöl, das Lavendelöl, das Mutterkrautöl, das Salbeiöl, enthalten Stearoptene, welche entweder mit dem Laurineencampher identisch sind oder doch demselben sehr nahe stehen.

Bildung. Laurineencampher wird gebildet durch Oxydation von Campheröl (s. oben) und von Borneocampher mit Salpetersäure; durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Borneocampher oder auf Borneolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$; durch Oxydation von rechtsdrehendem Camphen (s. S. 1087) mittelst Platinmohr oder Chromsäure; durch Behandlung von rechtsdrehendem Terpentinöl mit Kaliumpermanganat; durch Oxydation von Cymol etc. Producte von der Zusammensetzung und den wesentlichen Eigenschaften des Laurineencamphers werden auch gebildet bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf verschiedene ätherische Oele. Die hierbei entstehenden Campher unterscheiden sich theilweise nur in ihrem optischen Verhalten, indem sie zum Theil linksdrehend — der Laurineencampher ist rechtsdrehend —, zum Theil optisch inactiv sind.

Gewinnung. Der Laurineencampher wird besonders in Japan und auf der Insel Formosa in sehr primitiver Weise gewonnen, indem das zerkleinerte Wurzel- und Stammholz der älteren Campherbäume der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt wird. Zu diesem Zweck kocht man das Campherholz in eisernen Kesseln mit Wasser direct aus, oder man lässt die in kesselartigen Gefässen entwickelten Wasserdämpfe durch das zerkleinerte, auf dem durchlöcherten Deckel derselben befindliche Holz streichen. Der mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Campher wird in thönernen, mit Reisstroh oder Binsen gefüllten Helmen oder Töpfen, welche man über jene kesselartigen Gefässe stülpt, aufgefangen. Der an dem Stroh und den Binsen als graues, körniges Pulver sich ansetzende Campher wird alsdann herausgenommen, durch Pressen von Wasser und anhaftendem Campheröl befreit und hierauf direct in den Handel gebracht. Aus dem hierbei abfallenden Campheröl kann durch Abkühlen, namentlich nach vorhergegangener fractionirter Destillation, noch eine beträchtliche Menge Campher gewonnen werden. Die Reinigung des Rohcamphers geschieht fast ausschliesslich erst in Europa, namentlich in Paris, London, Hamburg, Holland. Der Rohcampher, welcher, abgesehen von der anhaftenden Feuchtigkeit, noch mehrere Procente Verunreinigungen enthält, wird zu diesem Zweck mit etwas Kohle, Sand, Aetzkalk oder Eisenfeile gemischt und alsdann in besonderen flachen Glaskolben, welche in einem Sandbad erhitzt werden, der Sublimation unterworfen. Anfänglich wird die Masse rasch auf 120° C. erhitzt, um alle Feuchtigkeit daraus zu entfernen, hierauf steigert man die Temperatur auf 190° C. und schliesslich allmälig auf 200° C. Der sublimirende Campher setzt sich in dem oberen Theil der lose verstopften Kolben, welche hinreichend heiss sein müssen, um die Bildung eines lockeren Sublimats zu vermeiden, als eine dichte, krystallinische Masse an. Der auf diese Weise raffinirte Campher gelangt in Gestalt von gewölbten, durchscheinenden Kuchen von 3 bis 5 kg Gewicht, die in der Mitte mit einem der Oeffnung des Sublimationsgefässes entsprechenden Loch versehen sind, in den Handel.

Das Campheröl, welches bei der Gewinnung des Rohcamphers in sehr grossen Mengen als Nebenproduct gewonnen wird, enthält in den leichter flüchtigen Antheilen, ausser kleinen Mengen eines gegen 160° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$ (Pinen und Camphen), wie schon erwähnt, ein mit dem Dipenten identisches Terpen: $C^{10}H^{16}$, sowie geringe Mengen von Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Der bei 175 bis 180° C. siedende Antheil des Campheröls vom specif. Gewicht 0,895 bis 0,900 findet als „leichtes Campheröl“ als Ersatz des Terpentinöls technische Verwendung. Die höher siedenden Antheile des

Campheröls enthalten ausser Campher: $C^{10}H^{16}O$, ein Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Eucalyptol), Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, und wie es scheint auch Terpineol: $C^{10}H^{18}O$. Die höher siedenden Antheile des Campheröls finden als „schweres Campheröl" in Gestalt eines grünen, bei 240 bis 270° C. siedenden Liquidums vom specif. Gewicht 0,960 bis 0,970 technische Verwendung.

Eigenschaften. Der Laurineencampher bildet entweder durchscheinende, körnig krystallinische, zähe Massen, oder bei langsamer Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol glänzende, harte, dem hexagonalen System angehörende Krystalle. Er besitzt einen durchdringenden, eigenartigen Geruch und einen brennenden, bitterlichen Geschmack. Beim Zerreiben in einem Mörser backt er zusammen; nur nach dem Benetzen mit Alkohol oder mit Aether lässt er sich zu einem feinen Pulver zerreiben. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° ein wenig über 1,0; bei 15° C. 0,993. Er schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C. Seine concentrirte alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ab, die Ablenkung nimmt jedoch mit steigender Verdünnung sehr rasch ab. In Wasser löst sich der Campher nur sehr wenig (etwa 1 : 1200), trotzdem besitzt eine solche Lösung noch sehr deutlich den Geruch und den Geschmack des Camphers. In Alkohol, in Aether, in Schwefelkohlenstoff, in Chloroform, in Essigsäure, in flüssigen Kohlenwasserstoffen, sowie in fetten und in ätherischen Oelen ist der Campher leicht löslich. Trotz des hohen Schmelz- und Siedepunkts verdampft derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Auf Wasser geworfen, zeigen kleine Campherstückchen eine lebhafte, kreisende Bewegung, indem gleichzeitig Verdunstung und in geringem Maasse auch Lösung stattfindet. Verreibt man trockenes Chloralhydrat, Phenol, Thymol oder Menthol mit Campher, so verflüssigt sich die ganze Masse. Auch Chlorwasserstoff, sowie Untersalpetersäure und Schwefligsäureanhydrid verflüssigen den Campher, ohne ihn jedoch zu verändern. Schon an der Luft, rascher beim Erwärmen, verliert die in letzterem Fall resultirende Flüssigkeit Chlorwasserstoff, bezüglich Untersalpetersäure und Schwefligsäureanhydrid, so dass schliesslich unveränderter Campher zurückbleibt.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst den Campher ohne Zersetzung; auf Zusatz von Wasser scheidet er sich daher unverändert wieder aus der Lösung ab. In der Wärme findet tiefer greifende Zersetzung unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid, Campherphoron (Camphoron): $C^9H^{14}O$, und Cymol: $C^{10}H^{14}$, statt. Wird der Campher mit rauchender Salpetersäure behandelt, oder mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,37 destillirt, so schwimmt in letzterem Fall auf dem Destillat eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{16}O)^2 . N^2O^5$, welche in Alkohol und in Aether ohne Zersetzung löslich ist, durch Wasser aber in Campher und Salpetersäure zerlegt wird. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure geht der Campher in Camphersäure: $C^8H^{14}(CO.OH)^2$,

und in **Camphoronsäure**: $C^9H^{14}O^6$, über. Bei der Oxydation mittelst Chromsäure wird ausser letzteren beiden Säuren, als weiteres Oxydationsproduct derselben, noch **Adipinsäure**: $C^6H^{10}O^4$, gebildet.

Camphersäure: $C^8H^{14}(CO . OH)^2$.

Moleculargewicht: 200.

(In 100 Theilen, C: 60,0; H: 8,0; O: 32,0.)

Syn.: Camphorsäure, Rechts-Camphersäure, *Acidum camphoricum*.

Zur Darstellung der Camphersäure kocht man 150 g Campher mit 2 Liter Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht in einem mit Rückflusskühler (einem mit Gyps eingekitteten langen Glasrohr) versehenen langhalsigen Kolben, bis sich nach dem Erkalten kein Campher mehr abscheidet. Die Lösung wird alsdann eingedampft und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Um die Camphersäure ganz von Campher zu befreien, löst man sie in Kaliumcarbonatlösung und fällt die concentrirte Lösung mit Salpetersäure.

Eigenschaften. Die Camphersäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, geruchlosen, bei 186,5° C. schmelzenden Blättchen, welche leicht in heissem Wasser (1 : 8) und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (1 : 140 bei 15° C.) und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie in Wasser und Camphersäureanhydrid: $C^8H^{14}\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}>O$, welches in glänzenden, bei 217° C. schmelzenden Nadeln sublimirt. Die gleiche Verbindung resultirt, wenn Camphersäure 10 Minuten lang mit einer äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Chlorzink gekocht wird. Durch mehrstündiges Erhitzen mit der drei- bis vierfachen Menge H^2SO^4 im Wasserbad, geht die Camphersäure, unter CO-Entwickelung, in **Sulfocamphylsäure**: $C^9H^{16}SO^8 + 2H^2O$, über. Die Lösungen der Camphersäure lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Camphersäure ist zweibasisch; von ihren Salzen, den **Camphoraten**, sind die der Alkalimetalle, des Calciums, Baryums und Magnesiums in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Das Calciumcamphorat zerfällt bei der trockenen Destillation in Calciumcarbonat und **Campherphoron**: $C^9H^{14}O$ (Camphoron), eine bei 205° C. siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit von ketonartigem Charakter, welche isomer mit dem Phoron aus Aceton (s. S. 311) ist:

$$C^8H^{14}(CO . O)^2Ca = CaCO^3 + C^9H^{14}O.$$

Bei der Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ liefert das Campherphoron **α-Methylglutarsäure** (s. S. 459). Schmelzendes Kalihydrat führt die Camphersäure in **Isopropylbernsteinsäure** (s. S. 459) über.

Eine mit der Rechts-Camphersäure im Schmelzpunkt, in der Krystallform, in der Löslichkeit und in den chemischen Eigenschaften übereinstimmende, jedoch **linksdrehende** Camphersäure wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Linkscampher von *Matricaria Parthenium* erhalten. **Optisch inactive Camphersäure**, **Para-Camphersäure**, vom Schmelzpunkt 202 bis 203° C., resultirt beim Abdampfen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Camphersäure, sowie bei der Oxydation von optisch inactivem Campher, besonders von Lavendelcampher.

Eine zweite optisch inactive Camphersäure, **Meso-Camphersäure**, entsteht beim Erhitzen von Rechts- und Linkscamphersäure mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure, sowie mit Wasser auf 180 bis 220° C., oder besser mit der

dreifachen Menge Eisessig und Salzsäure von 25 Proc. 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 180° C. (neben Para-Camphersäure). Dieselbe findet sich auch in der Mutterlauge von der Darstellung der gewöhnlichen Camphersäure. Undeutliche, bei 113° C. schmelzende Krystalle, die beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure in Para-Camphersäure übergehen.

Die aus Rechts-Camphersäure erhaltene Meso-Camphersäure lässt sich durch fractionirte Krystallisation in Rechts-Camphersäure und Links-Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche bei 171 bis 172° C. schmilzt, zerlegen, die aus Links-Camphersäure erhaltene in Links-Camphersäure und Rechts-Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche ebenfalls bei 171 bis 172° C. schmilzt, spalten. Die gleiche Zerlegung erfolgt auch durch Einwirkung von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch Rechts- und Linkscamphersäure in Anhydride übergehen, Rechts- und Links-Isocamphersäure dagegen nicht verändert werden und sich dem Reactionsproduct daher durch Sodalösung entziehen lassen.

Rechts- und Links-Isocamphersäure vereinigen sich zu inactiver Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche bei 191° C. schmilzt. Camphersäure und Isocamphersäure stehen zu einander in derselben Beziehung wie Maleïnsäure und Fumarsäure (s. S. 57).

Prüfung. Die Reinheit der arzneilich angewendeten Camphersäure ergiebt sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt und die vollständige Flüchtigkeit. Die wässerige Lösung derselben sei frei von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. 1 g der zuvor getrockneten Camphersäure erfordere in alkoholischer Lösung (Phenolphtaleïn als Indicator) zur Sättigung 10 ccm Normal-Kalilauge (1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,1 g $C^{10}H^{16}O^4$).

Camphoronsäure: $C^9H^{14}O^6$ oder $C^6H^{11}(CO.OH)^3$, ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, welche, bei 100° C. getrocknet, bei 136° C. schmelzen, unter Bildung des Anhydrids $C^9H^{12}O^5$. Sie ist eine dreibasische Säure. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Camphoronsäure in Trimethylbernsteinsäure: $C^4H^3(CH^3)^3O^4$, Isobuttersäure, CO^2, H^2O und Kohle.

Phosphorsäureanhydrid oder geschmolzenes Chlorzink zerlegen bei der Destillation den Campher in Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Wasser:

$$C^{10}H^{16}O = C^{10}H^{14} + H^2O.$$

Neben Cymol entstehen hierbei in Folge secundärer Processe Toluol, Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Durol etc. Glatter verläuft die Ueberführung des Camphers in Cymol durch Destillation desselben (2 Thle.) mit Phosphorpentasulfid (1 Thl.):

$$5C^{10}H^{16}O + P^2S^5 = 5C^{10}H^{14} + P^2O^5 + 5H^2S.$$

Neben Cymol wird bei letzterer Reaction auch eine geringe Menge von Thiocymol: $C^{10}H^{13}.SH$ (s. S. 933), gebildet.

Chlorgas wirkt auf trockenen Campher nur wenig ein. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Camphérlösung wird schwer löslicher α-Chlorcampher: $C^{10}H^{15}ClO$, Schmelzpunkt 83° C., und leichter löslicher β-Chlorcampher: $C^{10}H^{15}ClO$, Schmelzpunkt 100° C., gebildet. Brom führt je nach den obwaltenden Bedingungen den Campher in Campherdibromid: $C^{10}H^{16}Br^2O$, bezüglich in Monobromcampher: $C^{10}H^{15}BrO$, und Dibromcampher: $C^{10}H^{14}Br^2O$, über (s. unten). Erhitzt man den Campher mit $\frac{1}{5}$ Thl.

Jod längere Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann ab, bis das Thermometer 170° C. zeigt, so verbleibt im Rückstand Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 934), welches durch Lösen in Natronlauge und Wiederabscheiden durch Salzsäure leicht daraus gewonnen werden kann. Das auf diese Weise gewonnene Carvacrol wurde früher Campherkreosot genannt. Ausser Carvacrol entstehen hierbei Aethyl-Xylol: $C^6H^3(CH^3)^2C^2H^5$, Tetramethylbenzol: $C^6H^2(CH^3)^4$, und der Kohlenwasserstoff: $C^{10}H^{20}$.

Phosphorpentachlorid führt den Campher in die krystallisirbaren Chloride $C^{10}H^{16}Cl^2$ und $C^{10}H^{15}Cl$ über.

Lässt man Natrium auf eine bei 90° C. gesättigte Lösung von Campher in Toluol einwirken, so scheidet sich ein Gemenge von Natriumcampher: $C^{10}H^{15}NaO$, und von Natriumborneol: $C^{10}H^{17}NaO$, aus:

$$2C^{10}H^{16}O + 2Na = C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO.$$

Wird alsdann das Gemenge beider Natriumverbindungen in einem Strom von Kohlensäureanhydrid auf 100° C. erhitzt, so gehen sie über in camphocarbonsaures und borneolcarbonsaures Natrium:

$$C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO + 2CO^2$$
$$= C^{10}H^{15}O—CO.ONa + C^{10}H^{17}O—CO.ONa.$$

Schüttelt man letzteres Gemenge mit Wasser, so scheidet sich aus der filtrirten Lösung in Folge einer Zersetzung des borneolcarbonsauren Natriums:

$$C^{10}H^{17}O—CO.ONa + H^2O = NaHCO^3 + C^{10}H^{18}O$$

allmälig Borneol: $C^{10}H^{18}O$, aus; aus dem Filtrat davon kann durch Säuren krystallinische Camphocarbonsäure: $C^{10}H^{15}O—CO.OH$, abgeschieden werden. Letztere schmilzt bei 127° C. und zerfällt bei nur wenig höherer Temperatur in Campher und Kohlensäureanhydrid.

In geringer Menge wird Borneol aus Laurineencampher auch gebildet beim Kochen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge. Ein Theil des Camphers verharzt hierbei, ein anderer Theil geht in die einbasische Campholsäure: $C^{10}H^{18}O^2$, über. Letztere Säure entsteht auch beim Leiten von Campherdampf über Natronkalk, der auf 400° C. erhitzt ist, sowie bei der Einwirkung von Kalium auf eine Lösung von Campher in Petroleum. Farblose, bei 95° C. schmelzende Prismen oder Blättchen, die sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Löst man Natrium (1 Atom) durch Erwärmen in einer Lösung von Campher (1 Mol.) in Toluol auf und fügt unter Abkühlen Ameisensäure-Aethyläther (1 Mol.) zu, so wird Campheraldehyd: $C^{10}H^{15}O.COH$, gebildet. Zu dessen Abscheidung giesst man das Reactionsproduct nach längerem Stehen in Eiswasser, säuert die wässerige Lösung mit Essigsäure an und schüttelt sie mit Aether aus. Farblose, bei 77° C. schmelzende Krystallmasse, welche die Eigenschaften einer Säure besitzt. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine Violettfärbung hervor.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird der Campher in Benzol, Toluol, Paraxylol, Pseudocumol und Cymol übergeführt. Letztere Verbindung wird in beträchtlicher Menge auch gebildet beim Leiten von Campherdampf durch ein glühendes Rohr.

Versetzt man eine alkoholische Campherlösung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und einer zur Zerlegung des letzteren erforderlichen Menge Natriumcarbonat, so bildet sich nach achttägigem Stehen Campheroxim: $C^{10}H^{16}=N—OH$. Durch Abdestilliren des Alkohols, Ausschütteln des Rückstands mit Aether und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultirt das Campheroxim in langen, farblosen, campherartig riechenden,

bei 115° C. schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Durch Kochen mit Acetylchlorid geht das Campheroxim in Campholensäurenitril: C^9H^{15}—CN (flüssig, Siedepunkt 224° C.), über. Letzteres wird durch Kochen mit Kalilauge in die flüssige, bei 255 bis 256° C. siedende Campholensäure: C^9H^{15}—CO.OH, übergeführt. Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung wird das Campheroxim in eine flüssige, bei 195° C. siedende Base, das Camphylamin: $C^{10}H^{17}$. NH^2, verwandelt.

Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Campher zu einem flüssigen Phenylhydrazid: $C^{10}H^{16}$=N—NH.C^6H^5.

Anwendung. Der Campher dient zum innerlichen und namentlich zum äusserlichen arzneilichen Gebrauch (Campherspiritus, Campheröl, Campherwein, Campherpflaster etc.). Er findet ferner Anwendung zum Räuchern, sowie zum Conserviren von Pelzwerk, Wollwaaren etc. gegen Motten und andere Insecten.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Camphers ergiebt sich durch das Aeussere, die vollständige Flüchtigkeit, die Löslichkeit in Alkohol, den Schmelzpunkt (175° C.) und durch das specifische Gewicht. Auf Wasser geworfen, schwimme derselbe; salmiakhaltiger Campher würde darin untersinken.

Monobromcampher: $C^{10}H^{15}BrO$. *Camphora monobromata*, α-Bromcampher. Wird gepulverter Campher mit etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Brom zusammengebracht, so wird im Wesentlichen Campherdibromid: $C^{10}H^{16}OBr^2$, gebildet. Letztere Verbindung entsteht noch leichter, wenn man den Campher zuvor in Chloroform löst. Das Campherdibromid bildet ein rothes, schon beim Aufbewahren sich rasch zersetzendes Krystallpulver. Erhitzt man obiges Einwirkungsproduct von Brom auf Campher sofort im Wasserbad, so wird unter Entwickelung von Bromwasserstoff Monobromcampher gebildet:

$$C^{10}H^{16}OBr^2 = HBr + C^{10}H^{15}BrO.$$

Zur Darstellung des Monobromcamphers bringt man in einen geräumigen Kolben 30 Thle. zerriebenen Camphers und fügt allmälig 32 Thle. trockenen Broms zu. Sobald sich die Masse verflüssigt hat, erwärmt man dieselbe im Wasserbad, und zwar so lange, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff nachlässt. Hierauf setzt man zu dem Kolbeninhalt etwa die drei- bis vierfache Menge heissen Wassers, schüttelt die Masse tüchtig durch, sammelt alsdann nach dem Erkalten den weiss gewordenen Monobromcampher und krystallisirt ihn nach dem Abtrocknen aus heissem Alkohol oder heissem Ligroin um. In den Mutterlaugen ist eine kleine Menge des leicht löslichen, bei 61° C. schmelzenden β-Bromcamphers: $C^{10}H^{15}BrO$, enthalten.

Der Monobromcampher bildet farblose, nadelförmige, campherartig riechende Krystalle, welche bei 76° C. schmelzen. Er siedet ohne Zersetzung bei 274° C. Bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt er nicht, wohl aber, sobald er über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Er löst sich in denselben Flüssigkeiten wie der Laurineencampher, nur in kaltem Alkohol ist er weit weniger löslich. Bei längerem Erhitzen mit Wasser erleidet er eine Zersetzung in Campher, Bromwasserstoff und Brom. Alkoholische Kalilösung ist ohne Einwirkung auf denselben, wogegen Silberoxyd bei Gegenwart von Chloroform ihn zersetzt, indem sich Bromsilber, Silber, Kohlensäureanhydrid und eine ölige Substanz bildet. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam oder mit Silbernitrat zusammengebracht, verwandelt sich der Monobromcampher wieder

in gewöhnlichen Campher. Hydroxylamin führt den Monobromcampher in Campheroxim (s. oben) über.

Wird der Monobromcampher mit der vierfachen Menge Salpetersäure einige Stunden auf dem Sandbad erhitzt, so wird neben Camphersäure der in kaltem Alkohol fast unlösliche Bromnitrocampher: $C^{10}H^{14}Br(NO^2)O$, gebildet. Rhombische, bei 105° C. schmelzende Prismen. Letztere Verbindung wird durch alkoholische Kalilauge in Nitrocampher: $C^{10}H^{15}(NO^2)O$, eine schwach gelbe, bröcklige, in alkalischen Flüssigkeiten leicht lösliche Masse, übergeführt. Wird eine derartige alkalische Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so geht der Nitrocampher in Amidocampher: $C^{10}H^{15}(NH^2)O$, über. Letzterer scheidet sich hierbei allmälig als dickes, durchdringend riechendes, bei 246° C. ohne Zersetzung siedendes Oel von basischen Eigenschaften aus, welches beim Erkalten wachsartig erstarrt. Die gleiche Verbindung entsteht durch Reduction von Isonitrosocampher (s. unten) mit Zink und Essigsäure.

Der Monobromcampher findet eine beschränkte Anwendung als innerliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Farblosigkeit der Krystalle, die vollständige Flüchtigkeit derselben und den bei 76° C. liegenden Schmelzpunkt.

Dibromcampher: $C^{10}H^{14}Br^2O$, existirt in zwei isomeren Modificationen. α-Dibromcampher entsteht beim Erhitzen gleicher Molecüle Monobromcampher und Brom mit wenig Chloroform am Rückflusskühler. Rhombische, bei 61° C. schmelzende Krystalle, die durch Natriumamalgam und durch alkoholische Kalilauge wieder in Monobromcampher übergehen. β-Dibromcampher wird gebildet beim Erhitzen von Bromcampher mit überschüssigem Brom auf 125° C. Rhombische, bei 115° C. schmelzende Krystalle, die durch Natriumamalgam in die flüssige, bei 255° C. siedende Campholensäure: $C^9H^{15}{-}CO.OH$ (s. oben), verwandelt werden.

Ueber α- und β-Chlorcampher siehe S. 1153. γ-Chlorcampher: $C^{10}H^{15}ClO$, entsteht als eine farblose, krystallinische, bei 95° C. schmelzende Masse beim Eintragen von Campher in eine concentrirte wässerige Lösung von unterchloriger Säure. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf 80° C. geht der γ-Chlorcampher in Oxycampher: $C^{10}H^{15}(OH)O$, über; farblose, campherartig riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 137° C. schmelzende Nadeln.

Dichlorcampher: $C^{10}H^{14}Cl^2O$, entsteht durch vollständige Sättigung einer auf 80 bis 90° C. erwärmten Lösung von 76 Thln. Campher in 23 Thln. absoluten Alkohols mit Chlor. Farblose, bei 96° C. schmelzende Prismen.

Isonitrosocampher: $C^8H^{14}\left<\begin{array}{l}C{=}N.OH\\ |\\ CO\end{array}\right.$, bildet kleine, federbartartig gruppirte, bei 153 bis 154° C. schmelzende Prismen. Zu dessen Darstellung löst man 15,2 g Natrium in einer Lösung von 102 g Campher in 500 g wasserfreiem Aether und trägt in diese, mit Eiswasser gekühlte Flüssigkeit allmälig 78 g Amylnitrit ein. Hierauf schüttelt man die Mischung mit Wasser, säuert die wässerige Lösung mit Essigsäure an und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Ligroin um. Salpetrige Säure führt den Isonitrosocampher in Eisessiglösung in Campherchinon: $C^8H^{14}(CO)^2$, über; goldgelbe, süsslich riechende, bei 198° C. schmelzende, sublimirbare Nadeln.

Wie bereits erwähnt, finden sich im Pflanzenreich noch mehrfach theils flüssige, theils feste Verbindungen von gleicher Zusammensetzung wie der

Laurineencampher. Flüssige Verbindungen der Formel $C^{10}H^{16}O$ sind z. B. enthalten in dem Absynthöl, Thujaöl, Tanacetumöl, Salbeiöl (Thujon), in dem Muscatnussöl (Myristicol), in der Alantwurzel (Alantol, ein pfefferminzölartiges, mit den Wasserdämpfen flüchtiges, gegen 200° siedendes Liquidum), im Citronenöl etc. (Citral), im Fenchelöl und Thujaöl (Fenchon), im Chamillenöl, Asa foetida-Oel etc. (s. dort). Isomer mit dem Laurineencampher ist ferner das Pinol (s. S. 1098). Feste Verbindungen der Formel $C^{10}H^{16}O$, welche von dem Laurineencampher meist nur in optischer Beziehung abweichen, sind z. B. enthalten in dem Rosmarinöl, im Lavendelöl, im Spiköl, im Matricariaöl. Diese mit dem Laurineencampher isomeren Verbindungen sind mit Ausnahme des Matricariacamphers bisher nur sehr wenig untersucht.

Matricariacampher: $C^{10}H^{16}O$ (Mutterkrautcampher). Das durch Destillation des blühenden Krauts von *Pyrethrum Parthenium* mit Wasserdämpfen gewonnene ätherische Oel scheidet bei der Aufbewahrung, besonders in der Kälte, reichliche Mengen eines Stearoptens ab, welches in allen seinen Eigenschaften, bis auf das Drehungsvermögen, mit dem Laurineencampher übereinstimmt. Der Matricariacampher schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C., lenkt jedoch den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark nach links ab, wie der Laurineencampher es nach rechts thut. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht er in Links-Camphersäure (s. S. 1152) über. Ein Linkscampher: $C^{10}H^{16}O$, wird auch gebildet bei der Oxydation von Camphen, welches aus linksdrehendem Terpentinöl bereitet ist, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie bei der Oxydation von Links-Borneo-Campher mit Salpetersäure.

Das Caryophyllin: $C^{20}H^{32}O^{2}$, welches in den Gewürznelken enthalten ist, kann als polymer mit dem Laurineencampher betrachtet werden. Es bildet seidenglänzende, farb- und geruchlose Nadeln, die bei 285° C. sublimiren. Bei der Oxydation mit kalter rauchender Salpetersäure geht es in Caryophyllinsäure: $C^{20}H^{32}O^{6}$, über.

Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$ oder $C^{10}H^{17}.OH$.

Borneol, Rechts-Borneol, Baroscampher, Barascampher, Sumatracampher.

Der Borneocampher findet sich fertig gebildet vor in den Höhlungen älterer Stämme des auf Borneo und Sumatra heimischen *Dryobalanops Camphora*. In den jüngeren Stämmen findet sich neben festem Borneol ein Oel, das natürliche Campheröl, welches aus einem Gemisch von Borneol, Borneen: $C^{10}H^{16}$ (Camphen), einem Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, und vielleicht anderen Körpern besteht. Borneocampher kommt ferner vor im ätherischen Oel von *Aristolochia serpentaria*, im Bernstein, sowie anscheinend auch im Rosmarinöl, Lavendelöl und anderen ätherischen Oelen. Auch als zusammengesetzter Aether findet sich das Borneol in manchen ätherischen Oelen vor, z. B. im Baldrianöl, im Fichtennadelöl. Künstlich entsteht der Borneocampher beim Erhitzen von Laurineencampher (s. S. 1154) oder von Borneen (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge, sowie bei successiver Behandlung von Laurineencampher mit Natrium, Kohlensäureanhydrid und Wasser (s. S. 1154).

Leichter erfolgt die Ueberführung von Laurineencampher in Borneocampher, wenn man ersteren in der zehnfachen Menge Alkohol von 96 Proc. löst und in diese Lösung allmälig Natrium in dünnen Stückchen (die gleiche Menge des Camphers) einträgt. Nach beendeter Reaction wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und der abgeschiedene Borneocampher nach dem Trocknen durch Sublimation oder durch Umkrystallisiren aus

Petroleumäther gereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Borneol „Handelsborneol" enthält etwa 20 Proc. Isoborneol (siehe unten); in Folge dessen schmilzt es erst bei 206 bis 207° C.

Der Borneocampher ist dem Laurineencampher sehr ähnlich. Er kommt in kleinen, durchsichtigen, leicht zerreiblichen, hexagonalen Krystallfragmenten vor von campher- und zugleich pfefferartigem Geruch. Er schmilzt bei 203° C. und siedet bei 212° C. Seine alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Er ist leichter als Wasser. Salpetersäure verwandelt den Borneocampher zunächst in Laurineencampher, bei weiterer Einwirkung in Camphersäure und Campholsäure. Durch Phosphorpentachlorid oder durch starke Salzsäure (1 Thl. Borneol mit 8 bis 10 Thln. rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäss auf 100° C. erhitzt) geht das Borneol in das krystallisirbare, bei 148° C. schmelzende, campherartig riechende Bornylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, über. Letzteres wird durch Kochen mit Anilin in inactives Camphen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1087), Borneocamphen, verwandelt. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt der Borneocampher in Wasser und Borneen: $C^{10}H^{16}$, welches mit Camphen und mit dem in dem natürlichen Borneo-Campheröl vorkommenden Kohlenwasserstoff identisch zu sein scheint. Wird Borneol mit organischen Säuren erhitzt, so werden, besonders bei Gegenwart einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser zusammengesetzte Aether gebildet. Solche Aether kommen natürlich im Baldrianöl und auch in anderen ätherischen Oelen vor. Dieselben erleiden bei der directen Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine Zersetzung.

Borneolformiat: $C^{10}H^{17}.OCHO$, siedet bei 90° C. (10 mm Druck): specif. Gewicht 1,013 bei 15° C.; Borneolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, siedet bei 98° C. (10 mm Druck): specif. Gewicht 0,991 bei 15° C., Schmelzp. 29° C.; beide riechen nach Tannennadeln. Borneolvalerianat: $C^{10}H^{17}.OC^5H^{11}O$, siedet bei 128 bis 130° C. (10 mm Druck): specif. Gewicht 0,056 bei 15° C.

Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Borneocampher in Ligroin scheiden sich gelbrothe Blätter oder Nadeln des sehr unbeständigen Bromids: $C^{10}H^{18}OBr^2$, aus. Auch mit Brom- und Jodwasserstoff verbindet sich der Borneocampher zu unbeständigen Verbindungen $(C^{10}H^{18}O)^2HBr$ und $(C^{10}H^{18}O)^2HJ$.

Mit Chloral und Bromal vereinigt sich das Borneol beim gelinden Erwärmen zu gut krystallisirenden (aus Petroleumäther) Verbindungen: $C^{10}H^{18}O, CCl^3.COH$ (Schmelzp. 55,5° C.) und $C^{10}H^{18}O, CBr^3.COH$ (Schmelzp. 98,5° C.).

Nach seinem chemischen Verhalten steht das Borneol zu dem Laurineencampher in dem Verhältniss, wie ein secundärer Alkohol zu einem Keton. Der Laurineencampher enthält die Gruppe CO, der Borneocampher die Gruppe CH . OH:

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right. \qquad\qquad C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix} CH.OH \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right.$$

Laurineencampher Borneocampher.

Der naturelle Borneocampher findet sich kaum im europäischen Handel; er wird am Productionsort und in China als Räucher- und Conservirungsmittel verwendet.

Isoborneol: $C^{10}H^{17}.OH$ (inactives Borneol?) wird gebildet, wenn 100 g Camphen beliebigen Ursprungs (s. S. 1087) mit einem Gemisch von 250 g Eisessig und 10 g Schwefelsäure von 50 Proc. einige Stunden lang auf 50 bis 60° C. erwärmt werden. Nachdem die Mischung vollständig klar geworden ist,

wird das gebildete Isoborneolacetat durch Wasser abgeschieden, mit einer Lösung von 50 g KOH in 250 g Alkohol durch Kochen verseift, hierauf der Alkohol abdestillirt, das Isoborneol durch Wasser gefällt und schliesslich aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Das Isoborneol krystallisirt in dünnen, federartigen, ausserordentlich leicht sublimirenden Blättchen, welche leichter löslich sind als das Borneol. Es schmilzt im beiderseitig geschlossenen Capillarröhrchen bei 212° C. Das Isoborneol riecht ähnlich wie das Borneol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Rechts-Laurineencampher. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) wird es in Camphen verwandelt; Borneol bleibt unter diesen Bedingungen unverändert.

Mit dem Rechts-Borneocampher scheint der sogenannte Bernsteincampher, welcher in geringer Menge im Bernstein enthalten ist, und daher bei der trockenen Destillation desselben auftritt, identisch zu sein.

Ein linksdrehender Campher der Formel $C^{10}H^{18}O$, Links-Borneol, der in seinen Eigenschaften bis auf das Drehungsvermögen (letzteres kommt ihm in gleichem Maasse, jedoch im entgegengesetzten Sinn zu) mit dem Rechts-Borneocampher übereinstimmt, ist der Ngai-Campher, welcher aus der in China heimischen Composite *Blumea balsamifera* gewonnen wird. Letzterem Campher sehr ähnlich, vielleicht sogar damit indentisch, ist der ebenfalls linksdrehende Krappcampher, welcher im Fuselöl des durch Gährung des Krappwurzelzuckers erhaltenen Aethylalkohols enthalten ist. Die linksdrehenden Isomeren des Borneocamphers liefern bei der Einwirkung von Salpetersäure linksdrehenden Campher der Formel $C^{10}H^{16}O$.

Als Isomere des Borneols sind ferner zu betrachten die flüssigen, der Formel $C^{10}H^{18}O$ entsprechenden Bestandtheile verschiedener ätherischer Oele, wie das Cineol, das Geraniol, das Linalool, das Citronellol (s. dort).

Ledumcampher: $C^{15}H^{26}O$, ist in dem ätherischen Oel von *Ledum palustre* enthalten. Er bildet farblose, prismatische, bei 104 bis 105° C. schmelzende Krystalle, deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch einen Tropfen Salpetersäure violett gefärbt wird. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° C. entsteht ein bei 264° C. siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$.

F. Harze

Mit dem Namen „Harze, *Resinae*“ bezeichnet man eine Gruppe wenig charakterisirter und in Folge dessen in chemischer Beziehung auch wenig bekannter Stoffe, welche besonders im Pflanzenreich, meist in Begleitung von ätherischen Oelen, vorkommen. Ein Theil der Harze scheint in naher Beziehung zu den ätherischen Oelen zu stehen, da letztere, wie bereits S. 1081 erörtert wurde, an der Luft insofern eine Veränderung erleiden, als sie in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff sich allmälig verdicken und schliesslich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen, andererseits die ätherischen Oele in der lebenden

Pflanze, wenigstens zum Theil, aus den Harzen hervorgehen. Trotz dieser nahen Beziehungen zwischen Harzen und ätherischen Oelen ist es bisher nicht gelungen, eines der natürlich vorkommenden Pflanzenharze durch Oxydation der betreffenden ätherischen Oele zu erhalten, oder umgekehrt ein Harz durch Reduction wieder in ein ätherisches Oel zu verwandeln. In manchen Fällen sind die Harze nur als pathologische Umwandlungsproducte der Gerbstoffe, der Zellwand oder des Amylums, oder als die Einwirkungsproducte von Gerbstoffen auf Cellulose, Stärke und ähnliche Körper zu betrachten, z. B. Benzoë, Storax, Perubalsam, Tolubalsam.

Vorkommen. Die Form, in der die Harze im Pflanzenreich auftreten, ist bei den verschiedenen Pflanzenarten eine verschiedene. Gewöhnlich finden sie sich gemengt mit ätherischem Oel oder gelöst in demselben in besonderen Gängen — Harzgängen —, welche durch schizogene Erweiterung der Intercellularräume entstanden sind, häufig sind sie jedoch auch gemengt mit Schleim, Gummi etc. in Gestalt von Milchsaft in besonderen Gefässen oder Zellen in den Pflanzen enthalten. Bisweilen durchdringen auch die Harze die Zellwände der betreffenden Pflanzentheile, oder sie dienen als Ausfüllmasse von Holzzellen und Gefässen, oder sie finden sich in grösseren oder geringeren Massen ohne bestimmte Ausdehnung in den Pflanzen und quellen dann nicht selten an der Oberfläche derselben hervor.

Im Thierreich kommen nur wenige Harze vor, wie z. B. im Moschus und im Castoreum; die im Mineralreich sich findenden harzähnlichen Körper, die sogenannten fossilen Harze, sind zweifellos vegetabilischen Ursprungs, wenn sie auch nach dem Vorkommen und theilweise nach ihrer äusseren Beschaffenheit als Mineralien bezeichnet werden können. Einige Harze werden auch bei rein chemischen Processen gebildet, so z. B. bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Aldehyde, bei gewissen Oxydationsprocessen, bei der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen (die Brenz- und Brandharze des Theers) etc.

Gewinnung. Eine sehr beträchtliche Anzahl von Harzen tritt aus der Oberfläche der betreffenden Pflanzentheile, besonders aus Bäumen, freiwillig, oder aus Einschnitten, welche in dieselben gemacht werden, aus und kann nach der Erhärtung direct gesammelt werden. Andere Harze werden durch Auskochen der zerkleinerten Pflanzentheile mit Wasser oder durch Extrahiren derselben mit Alkohol und Abdestilliren dieses Lösungsmittels gewonnen. Von beigemengtem ätherischem Oel befreit man die Harze durch Destillation mit Wasserdämpfen, von Gummi und Schleim trennt man sie durch Behandlung mit Alkohol. Letzterer löst die Harze auf, nicht dagegen den beigemengten Schleim etc.

Eigenschaften. Die natürlichen Harze bilden mehr oder minder spröde, amorphe Massen mit muschligem, durchaus nicht krystallinischem Bruch. Sie sind zum Theil durchsichtig oder doch wenigstens in dünnen Splittern durchscheinend. Beim Reiben werden sie negativ elektrisch.

In reinem Zustand sind die Harze farb-, geruch- und geschmacklos; einige sind in diesem Zustand sogar krystallisirbar. In Folge einer Beimengung von ätherischem Oel, von Farb- und anderen Stoffen zeigen jedoch fast alle natürlichen Harze einen eigenartigen Geruch und Geschmack und sind mehr oder minder stark gefärbt. Ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,9 und 1,2. Beim Erwärmen schmelzen sie, oder sie werden weich und klebrig. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit stark leuchtender, russender Flamme. Die Harze sind nicht flüchtig. Bei der trockenen Destillation derselben entstehen theils gasförmige, mit hellleuchtender Flamme brennende Producte, theils dünn-, theils dickflüssige, zum Theil auch theerartige Liquida. Einige Harze, besonders solche aus der Familie der Umbelliferen, liefern bei der trockenen Destillation ausser obigen Producten Umbelliferon (s. S. 1029). In Wasser sind die Harze unlöslich, nur Pflanzenschleim, Gummi und ähnliche Beimengungen werden ihnen dadurch entzogen. Die Mehrzahl derselben erweicht in heissem Wasser und nimmt klebrige Beschaffenheit an. Alkohol löst viele Harze schon in der Kälte, andere erst in der Wärme; manche sind jedoch auch in siedendem Alkohol unlöslich. Auch Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und andere ätherische, zum Theil auch fette Oele, sind als Lösungsmittel für Harze zu bezeichnen.

Die Elementarbestandtheile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; im Allgemeinen sind sie reich an Kohlenstoff und verhältnissmässig arm an Sauerstoff. Stickstoff und Schwefel kommen in den Harzen nur vereinzelt und dann meist nur in geringer Menge in Folge fremdartiger Beimengungen vor. Ein Theil der Harze, z. B. die Coniferenharze, trägt den Charakter von schwachen Säuren — H a r z s ä u r e n — oder von Säureanhydriden; ein anderer Theil besitzt den Charakter einatomiger Alkohole — H a r z a l k o h o l e, R e s i n o l e —, oder von zusammengesetzten Aethern dieser Harzalkohole — H a r z e s t e r —; einige verhalten sich chemisch vollständig indifferent.

Die alkoholische Lösung der Harzsäuren röthet Lackmus. In wässerigen ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen sich dieselben auf, indem sie sich mit dem Alkali zu salzartigen Verbindungen — R e s i n a t e n oder H a r z s e i f e n — vereinigen. Die wässerige Lösung dieser Harzseifen schäumt ähnlich wie gewöhnliche Seifenlösung; Mineralsäuren zersetzen dieselben unter Abscheidung der betreffenden Harzsäuren. Die wässerige Lösung der Harzseifen bildet beim Verdampfen keinen Seifenleim, dagegen kann die Harzseife daraus durch Kochsalz abgeschieden werden. Die Harzseifen dienen als Zusätze zu den gewöhnlichen Seifen (s. S. 425).

Alle natürlich vorkommenden Harze sind, abgesehen von einem etwaigen Gehalt an ätherischem Oel oder an Gummi, Schleim etc., G e m e n g e von mehreren, häufig nur sehr schwierig von einander trennbaren Verbindungen. Die einzelnen Bestandtheile eines solchen Harz-

gemenges pflegte man früher als Alpha-, Beta-, Gammaharz zu unterscheiden.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte viele Harze ohne Zersetzung, ein Zusatz von Wasser scheidet dieselben daher unverändert wieder ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure findet unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid Verkohlung statt. Concentrirte Salpetersäure wirkt meist sehr heftig auf die Harze ein, häufig unter Bildung von gelben, amorphen Nitroverbindungen. Beim Kochen damit werden je nach der Natur des Harzes Pikrinsäure, Oxypikrinsäure, Terephtalsäure, Isophtalsäure, Oxalsäure und andere Verbindungen gebildet. Schmelzendes Kalihydrat wirkt auf die verschiedenen Harze sehr verschieden ein. Während einige derselben, z. B. Mastix, Olibanum, kaum angegriffen werden, werden andere vollständig zerlegt unter Bildung von flüchtigen Fettsäuren, von Humuskörpern und zum Theil von aromatischen Verbindungen. Von letzteren sind beobachtet: Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin, Orcin, Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Isouvitinsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub oder mit Aetzkalk liefern die meisten Harze Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol, Xylol, Naphtalin, Methylnaphtalin, Methylanthracen etc.).

Nach der physikalischen Beschaffenheit und nach der Natur ihrer Bestandtheile theilt man die Harze gewöhnlich ein in: I. Weichharze oder Balsame, II. Hartharze, III. Gummi- oder Schleimharze und IV. fossile Harze.

Prüfung. Für die Beurtheilung der Reinheit und Brauchbarkeit der Harze kommt vor Allem das Aeussere, die Löslichkeitsverhältnisse, der Aschengehalt und zum Theil auch das specifische Gewicht in Betracht. Die Ermittelung der Säurezahl (s. S. 591), der Aetherzahl (s. S. 592), der Verseifungszahl (s. S. 601) und der Jodzahl (s. S. 621), welche in der Neuzeit zur Prüfung und Kennzeichnung der Harze empfohlen wird, hat für diese Zwecke vorläufig nur einen beschränkten Werth, da die von verschiedenen Beobachtern hierbei gefundenen Werthe sehr beträchtlich schwanken und zum Theil sehr von einander abweichen.

I. Weichharze oder Balsame.

Als Weichharze oder Balsame bezeichnet man dickflüssige, zähe, klebrige Liquida, welche freiwillig oder unfreiwillig aus gewissen Bäumen ausfliessen oder durch Auspressen daraus erhalten werden. Sie sind zu betrachten als Lösungen von Hartharzen in ätherischen Oelen oder als Gemenge derselben mit einander. In Folge dieses Gehalts an ätherischem Oel besitzen sie einen starken aromatischen Geruch und Geschmack. Werden sie durch Destillation mit Wasserdämpfen von ätherischem Oel

befreit, so verbleiben die ursprünglich gelösten Hartharze als spröde, zerreibliche, geruchlose Massen.

Gemeiner Terpentin.
Terebinthina communis, *T. vulgaris.*

Als gemeiner Terpentin kommt der Harzsaft verschiedener Pinusarten in den Handel, Handelssorten, welche nach dem Ort ihrer Gewinnung als französischer, deutscher und amerikanischer Terpentin unterschieden werden. Der französische Terpentin, Terpentin von Bordeaux, wird aus *Pinus pinaster* s. *maritima*, der deutsche Terpentin*) aus *Pinus silvestris* und *P. Laricio* (besonders in Oesterreich), der amerikanische Terpentin aus *Pinus palustris*, *P. australis*, *P. taeda* und *P. strobus* gewonnen. Zu diesem Zweck wird von Mitte Februar bis Anfang November durch 5 bis 10 mm breite Risse der Splint an den betreffenden Stämmen entblösst und der ausfliessende Harzsaft in geeigneter Weise gesammelt.

Der gemeine Terpentin bildet eine dickflüssige, zähe, körnige Masse von starkem, eigenartigem Geruch und bitterlichem Geschmack. Die verschiedenen Handelssorten des Terpentins zeigen in der Consistenz, in der Farbe und in dem Geruch kleine Abweichungen. Meist besitzt derselbe eine weissliche oder gelblichweisse Farbe. Bei längerem Stehen scheidet er sich gewöhnlich in eine untere körnige, weisse Schicht und in ein oberes durchsichtiges, hellbraunes, etwas fluorescirendes, dickflüssiges Liquidum. Der körnig-krystallinische Absatz des deutschen und amerikanischen Terpentins besteht wahrscheinlich im Wesentlichen aus Abietinsäure (s. dort), der des französischen Terpentins aus der ihr sehr ähnlichen Pimarsäure (s. dort). In Folge dieses Gehalts an freien Harzsäuren besitzt die alkoholische Lösung des Terpentins saure Reaction. Mit Wasser geschüttelt, giebt der Terpentin nur sehr geringe Mengen eines Bitterstoffs, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure ab. Ausserdem enthält der gemeine Terpentin 20 bis 30 Proc. Terpentinöl, 60 bis 80 Proc. Fichtenharz (s. dort) und 5 bis 10 Proc. Wasser.

Der gemeine Terpentin dient als Zusatz zu Pflastern und Salben. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, die Farbe und die Löslichkeit in Alkohol. In der Ruhe scheide er kein Wasser ab. Beim Erhitzen im Wasserbad verwandle er sich in ein klares, nur eine geringe Menge Wasser und mechanische Verunreinigungen abscheidendes Liquidum.

Venetianischer Terpentin. Lärchenterpentin, *Terebinthina veneta*, *T. laricina*. Der Lärchenterpentin wird besonders in Südtyrol und in der Schweiz durch Anbohren der Stämme von *Pinus larix* und Ablassen oder Ausschöpfen des allmälig in den Bohrlöchern sich ansammelnden Balsams gewonnen.

Der venetianische Terpentin bildet ein gelbliches, klares, durchsichtiges, dickflüssiges Liquidum von balsamischem Geruch und bitterlichem Geschmack. Selbst bei langer Aufbewahrung scheidet er keinen körnigen Absatz aus. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet er zu einem durchsichtigen Firniss ein. Der venetianische Terpentin ist frei von Wasser und löst sich daher klar in Terpentinöl auf. Er enthält etwa 15 bis 20 Proc. eines ätherischen Oels, welches im Wesentlichen mit dem Terpentinöl übereinstimmt, und etwa 80 bis 85 Proc. eines amorphen Harzes von saurem Charakter. Auch geringe Mengen

*) Zum grossen Theil aus Finnland und Russland importirt.

eines Bitterstoffs, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure gehören zu seinen normalen Bestandtheilen. Das specifische Gewicht beträgt 1,08 bis 1,18 bei 15° C.

Der venetianische Terpentin findet die gleiche Anwendung wie der gemeine. Seine Aechtheit ergiebt sich durch die vollkommene Durchsichtigkeit, die klare Löslichkeit in Terpentinöl und die fast klare Löslichkeit in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol von 80 Proc. In dünner Schicht ausgebreitet, trockne er, an einen mässig warmen Ort gestellt, zu einem vollständig durchsichtigen, durchaus nicht trüben Firniss ein. Andere Terpentinsorten hinterlassen hierbei einen mehr oder minder trüben, krystallinischen Rückstand.

Canadabalsam, *Terebinthina canadensis*, ist dem venetianischen Terpentin ähnlich. Er wird in Nordamerika von *Abies balsamea* und *A. canadensis* gewonnen. Er bildet ein hellgelbes, vollkommen klares, dickflüssiges Liquidum von angenehm balsamischem Geruch. Er enthält 20 bis 25 Proc. ätherischen, dem Terpentinöl sehr ähnlichen Oels und 75 bis 80 Proc. amorphen Harzes. Der Canadabalsam dient zum Einschliessen mikroskopischer Präparate, zur Herstellung der Nicol'schen Prismen, sowie an Stelle des venetianischen Terpentins.

Mit dem Canadabalsam stimmt im Wesentlichen überein der Terpentin von *Abies pectinata*, der sogenannte Strassburger Terpentin.

Copaivabalsam.

Balsamum Copaivae.

Als Copaivabalsam kommt der Harzsaft mehrerer Copaiferaarten (*Copaifera officinalis, C. guyanensis, C. bijuga, C. Langsdorffii, C. coriacea*), welche in Brasilien, Venezuela und Westindien heimisch sind, in den Handel. Derselbe fliesst ähnlich wie der Terpentin aus den angebohrten oder angehauenen Stämmen, in denen er in besonderen Canälen in grosser Menge enthalten ist, aus und wird in untergestellten Gefässen gesammelt. Sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Handelssorten des Copaivabalsams zeigen sehr beträchtliche Abweichungen von einander. Während der Balsam von Para fast farblos und sehr dünnflüssig ist, sind andere Balsamsorten, wie z. B. Maracaibobalsam und westindischer Balsam, gelb bis bräunlich gefärbt und von dickflüssiger Consistenz. Das specifische Gewicht des Copaivabalsams schwankt zwischen 0,935 und 0,995. Der Geruch desselben ist ein eigenthümlich aromatischer, der Geschmack ein gewürzhaft scharfer und brennender. Mit absolutem Alkohol, Petroleumäther, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist er in jedem Mengenverhältniss klar mischbar. An Alkohol von 90 Proc. erfordert er $1\frac{1}{2}$ Thle. zur Lösung; auf weiteren Alkoholzusatz tritt jedoch Trübung ein, die erst nach weiterem Zusatz von 10 bis 20 Thln. Alkohol wieder verschwindet. Der Copaivabalsam ist optisch activ, jedoch je nach der Handelssorte bald rechts-, bald linksdrehend. Die *Pharmacopoea germanica* lässt zum arzneilichen Gebrauch die dickflüssigen Sorten des Copaivabalsams vom specif. Gewicht 0,96 bis 0,99 arzneilich anwenden.

Die verschiedenen Sorten des Copaivabalsams sind Auflösungen von sauren und indifferenten Harzen in wechselnden Mengen ätherischen Oels (s. S. 1108). Der Gehalt an letzterem schwankt meist zwischen 40 und 60 Proc., jedoch sollen auch Balsamsorten mit einem ätherischen Oelgehalt von 70 bis 80 Proc. vorkommen. Auch das in dem Copaivabalsam vorkommende Harz zeigt je nach der Handelssorte verschiedene Eigenschaften und verschiedene Zusammen-

setzung. Meist besteht dasselbe aus einem wechselnden Gemenge eines krystallisirbaren Körpers, der Copaivasäure, und eines amorphen Harzes von ebenfalls saurem Charakter. 10 Thle. Balsam liefern mit 1 Thl. gebrannter, mit etwas Wasser angefeuchteter Magnesia eine seifenartige, allmälig plastisch werdende Masse. Mit $^1/_3$ Volum 10procentiger Ammoniakflüssigkeit liefern die meisten Balsamsorten eine klare Mischung, welche durch Zusatz von Alkohol von 90 Proc. nicht getrübt wird. Einige Copaivabalsame mischen sich jedoch nicht klar mit Ammoniakflüssigkeit.

Copaivasäure: $C^{20}H^{30}O^2$. Zur Darstellung der Copaivasäure löst man das durch Destillation mit Wasser von ätherischem Oel befreite Harz des brasilianischen Copaivabalsams in Alkohol und überlässt die klare Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die Copaivasäure kann theilweise dem Copaivabalsam auch durch anhaltendes Schütteln mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat entzogen und aus letzterer dann durch Ansäuern mit Essigsäure abgeschieden werden. Die derartig abgeschiedene Säure ist schliesslich durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol zu reinigen. Die Copaivasäure bildet farblose, glänzende, rhombische, gegen 131° C. schmelzende Krystalle, deren alkoholische Lösung Lackmus röthet.

Oxycopaivasäure: $C^{20}H^{28}O^3$, ist als krystallinischer Absatz des Para-Copaivabalsams beobachtet worden. Sie bildet farblose, gegen 120° C. schmelzende, rhombische Prismen.

Metacopaivasäure: $C^{22}H^{34}O^4$ *), ist im Maracaibo-Copaivabalsam enthalten. Sie wird erhalten durch Auskochen des Balsams mit Natronlauge, Abscheiden des gelösten amorphen Harzes aus der erzielten, filtrirten Lösung durch Zusatz von Chlorammonium, und Zerlegung des in Lösung verbleibenden metacopaivasauren Natriums durch Salzsäure. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 205 bis 206° C. schmelzenden Blättern. Der Metacopaivasäure sehr ähnlich, vielleicht damit identisch, ist die in dem Gurjunbalsam enthaltene Gurjunsäure.

Der Copaivabalsam findet Anwendung als innerliches Arzneimittel.

Prüfung. Der Copaivabalsam sei von gelblicher, gelber oder bräunlichgelber Farbe, habe die Consistenz eines dickflüssigen fetten Oels und zeige ein specifisches Gewicht von 0,960 bis 0,990. Als Verfälschungsmittel des Copaivabalsams soll fettes Oel (Ricinusöl), Gurjunbalsam und ein Gemisch von Terpentin und Terpentinöl Verwendung finden.

Fettes Oel. Zum Nachweis von fettem Oel erhitze man etwa 10 Tropfen des zu prüfenden Balsams in einem Porcellanschälchen im Wasserbad oder auf einer 3 bis 4 cm hohen Flamme derartig, dass der Boden der Schale von der Spitze der Flamme noch etwa 10 cm weit entfernt ist. Der nach dem Aufhören des Verdampfens und dem Erkalten verbleibende Rückstand bilde ein sprödes, zerreibliches, in Alkohol von 90 bis 91 Proc. bei mässiger Wärme vollkommen lösliches Harz. Ein mit fettem Oel verfälschter Balsam hinterlässt hierbei einen schmierigen, klebrigen Verdampfungsrückstand, welcher auch nicht spröde wird, wenn er von Neuem einige Zeit erhitzt wird. Die Mehrzahl der fetten Oele, Ricinusöl ausgenommen, würde auch die Löslichkeit des Copaivabalsams in absolutem Alkohol vermindern.

Der Nachweis des Ricinusöls lässt sich ausser durch die Verdampfungsprobe auch noch in der Weise führen, dass man den zu prüfenden Balsam mit

*) Nach H. Mach ist die Metacopaivasäure ein cholesterinartiger Körper der Formel $C^{15}H^{23}.OH$.

der drei- bis vierfachen Menge Alkohol von 90 Proc. schüttelt, die erzielte alkoholische, Ricinusöl und Copaivaöl enthaltende Lösung nach der Klärung abgiesst, verdampft, den Verdampfungsrückstand mit gepulvertem Natronkalk innig mischt und in einem trockenen Reagensglas erhitzt. Die Anwesenheit von Ricinusöl würde sich alsdann durch den auftretenden Oenantholgeruch (s. S. 635) zu erkennen geben.

Gurjunbalsam. Die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen von Gurjunbalsam verräth sich in dem Copaivabalsam schon durch eine starke Fluorescenz. Löst man ferner 1 Thl. Copaivabalsam in 4 bis 5 Thln. Petroleumäther, so erfolgt bei Gegenwart von Gurjunbalsam eine starke Trübung, und es bildet sich alsbald ein starker, ziemlich voluminöser Niederschlag. Reiner Copaivabalsam löst sich in Petroleumäther klar auf, und scheidet diese Lösung nach einiger Zeit nur wenig lockere Flocken ab. Reiner Copaivabalsam liefert ferner beim heftigen Schütteln mit der fünffachen Menge Wasser von 50° C. nur ein trübes Gemisch, welches sich im Wasserbad bald wieder in zwei klare Schichten trennt, wogegen ein mit Gurjunbalsam gefälschter Balsam eine bleibende Emulsion giebt. Schüttelt man endlich eine Lösung der am höchsten siedenden Antheile des von dem zu prüfenden Balsam abdestillirten ätherischen Oels (s. unten) in Schwefelkohlenstoff (1 : 20) mit einigen Tropfen eines erkalteten Gemischs gleicher Theile Schwefelsäure (1,84 specif. Gewicht) und Salpetersäure (1,33 specif. Gewicht), so tritt bei Gegenwart von Gurjunbalsam sofort eine rothe oder violette Färbung ein, während reiner Copaivabalsam, wenigstens sofort, keine derartigen Farbenerscheinungen hervorruft. Die gleiche Reaction lässt sich auch direct mit Copaivabalsam ausführen.

Terpentin und Terpentinöl geben sich zunächst durch den Terpentinölgeruch zu erkennen, welcher auftritt, wenn man den zu prüfenden Balsam im Wasserbad oder auf einer kleinen Flamme (s. oben) erhitzt. Zum weiteren Nachweis dieser Fälschungen unterwerfe man etwa 50 g des betreffenden Balsams mit Wasser der Destillation und sammle das mit den Wasserdämpfen übergehende ätherische Oel. Der Rectification unterworfen, gehe letzteres erst über 200° C. über (im Wesentlichen zwischen 250 und 260° C.). Terpentinöl enthaltendes Copaivaöl fängt bereits gegen 160° C. an überzudestilliren.

Zur weiteren Identificirung der Aechtheit des Copaivabalsams kann auch das Verhalten gegen Kalilauge dienen. Löst man etwa 1 g Copaivabalsam in 20 ccm absoluten Alkohols, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung und hierauf Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rosafärbung zu, so sind hierdurch die gesammten, im ächten Balsam enthaltenen Harzsäuren gesättigt. Fügt man daher dieser Lösung weitere 10 ccm Normal-Kalilauge und nöthigenfalls absoluten Alkohol bis zur Klärung der Mischung zu, so darf bei $^1/_4$ stündiger Erwärmung im Wasserbad von jenen 10 ccm Normal-Kalilauge nichts mehr durch den angewendeten Balsam gebunden werden. Die zur Rücktitration erforderliche Menge Normal-Salzsäure muss daher 10 ccm oder doch nahezu 10 ccm (im Minimum 8,5 ccm) betragen. Colophonium oder andere, Säureanhydride oder zusammengesetzte Aether enthaltende Harze würden unter diesen Bedingungen von Neuem Kalilauge sättigen.

Die Säurezahl (s. S. 591) des Copaivabalsams ist abhängig vom Harzgehalt desselben; sie ist am niedrigsten bei den dünnflüssigen Parabalsamen (im Maximum 19,7), am höchsten bei den dickflüssigen Maracaibobalsamen (im Maximum 95). Die Aetherzahl (s. S. 592) fehlt bei der Mehrzahl der Copaivabalsame ganz, bei einigen schwankt sie zwischen 3 und 15. Die Jodzahl (s. S. 621) der Copaivabalsame (0,5 g Balsam, 25 ccm gemischter Jodlösung und 24 stündige Einwirkung) schwankt erheblich (zwischen 120 und 195).

Fichtenharz, Colophonium. Mischt man 1 Thl. Copaivabalsam mit 10 Thln. Salmiakgeist von 10 Proc., so entsteht eine mehr oder minder trübe, schäumende Flüssigkeit, die auch nach eintägigem Stehen weder gelatinirt, noch gallertartige Ausscheidungen liefert. Löst man ferner 1 Thl. Copaivaharz, welches nach dem Verdampfen des Oels (s. oben) verbleibt, in 5 Thln. Salmiakgeist von 10 Proc., so gelatinire die trübe Lösung, selbst nach 24stündigem Stehen, nicht. Durch erstere Probe können 20 Proc., durch letztere 10 Proc. Fichtenharz oder Colophonium, welche ein Gelatiniren bedingen, nachgewiesen werden.

Gurjunbalsam, Gardschanbalsam, *Balsamum Dipterocarpi*, wird aus verschiedenen, in Südasien heimischen Dipterocarpusarten in einer ähnlichen Weise wie der Copaivabalsam gewonnen. Der Gurjunbalsam bildet ein dickflüssiges, rothbraunes, grün fluorescirendes (besonders im verdünnten Zustand), etwas trübes Liquidum, welches im Geruch und Geschmack entfernt an Copaivabalsam erinnert. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,96 bis 0,97. In Chloroform und in Schwefelkohlenstoff löst er sich klar in jedem Mengenverhältniss auf, dagegen wird er von absolutem Alkohol, Aether und Petroleumäther nur theilweise gelöst. Ueber sein sonstiges Verhalten siehe oben. Der Gurjunbalsam enthält etwa 50 Proc. eines zwischen 250 und 260° C. siedenden, linksdrehenden Terpens, $C^{15}H^{24}$, und etwa 50 Proc. eines in Kalilauge nicht, in absolutem Alkohol jedoch grösstentheils zu einer fluorescirenden Flüssigkeit löslichen Harzes, welches kleine Mengen krystallinischer Gurjunsäure: $C^{22}H^{34}O^{4}$, enthält.

Perubalsam.

Balsamum peruvianum, B. indicum nigrum.

Der Perubalsam ist der Harzsaft von *Myroxylon* oder *Toluifera Pereirae*, einer in San Salvador heimischen Papilionacee. Behufs Gewinnung des Balsams wird der Stamm der lebenden Pflanze stellenweise von der Rinde entblösst, diese Stellen mittelst brennender Fackeln erhitzt und der allmälig austretende Balsam in Lappen aufgefangen, die man auf die Wundflächen auflegt. Aus diesen Lappen erhält man schliesslich den aufgesogenen Balsam durch Auspressen oder durch Auskochen mit Wasser. Da die unversehrte Rinde des Perubalsambaums nur Phoroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene etc., jedoch keinen Perubalsam enthält, so ist letzterer nur als ein pathologisches Product zu betrachten.

Der Perubalsam bildet ein braunrothes bis tief dunkelbraunes, in dünner Schicht vollkommen durchsichtiges, dickflüssiges, nicht fadenziehendes Liquidum von angenehm vanilleartigem Geruch und kratzendem, bitterlichem Geschmack. Der Perubalsam klebt nicht, trocknet auch an der Luft nicht ein und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,135 bis 1,145 bei 15° C. Wasser entzieht dem Perubalsam nur eine geringe Menge Zimmtsäure und nimmt in Folge dessen saure Reaction an. In absolutem Alkohol, in Amylalkohol und in Chloroform ist der Perubalsam klar löslich. Auch mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 90 Proc. ist er klar mischbar; ein weiterer Zusatz von Alkohol verursacht zunächst eine Abscheidung von Harz, welches sich jedoch in einer etwas grösseren Menge des Lösungsmittels (1 Thl. Balsam, 6 bis 7 Thle. Alkohol) fast vollständig wieder löst. 3 Thle. Perubalsam mischen sich klar mit 1 Thl. Schwefelkohlenstoff, fügt man jedoch dieser Lösung noch weitere 8 Thle. Schwefelkohlenstoff zu,

so scheidet sich ein braunschwarzes, mehr als 1/3 des angewendeten Balsams betragendes Harz aus. Der von dem Harz abgegossene Schwefelkohlenstoff ist nur schwach bräunlich gefärbt und fluorescirt nicht. Schüttelt man den Perubalsam bei mässiger Wärme wiederholt mit der zwei- bis dreifachen Menge Petroleumäther, so werden ihm, ohne dass sich dabei der Petroleumäther merklich färbt, etwa 60 Proc. Cinnameïn (siehe S. 1025) entzogen, welches nach dem Verdunsten des Petroleumäthers als eine blassgelbliche, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit zurückbleibt. In Aether, sowie in fetten und ätherischen Oelen ist der Perubalsam nur theilweise löslich.

Der Perubalsam enthält etwa 60 Proc. Zimmtsäure-Benzyläther (Cinnameïn), etwa 8 bis 10 Proc. freie Zimmtsäure, etwa 30 Proc. Harz: Peruresitannol: $C^{18}H^{19}O^{4}.OH$ (H. Trog), geringe Mengen von Benzoësäure-Benzyläther (s. S. 979), von Vanillin und vielleicht auch von Styrol (s. S. 1021), von Styracin (s. S. 1025), von Benzoësäure und von Benzylalkohol (s. S. 952*). Das sogenannte Peruvin, welches bei der Zerlegung des Cinnameïns durch Kalilauge gebildet wird, besteht aus unreinem Benzylalkohol. Aetherisches Oel ist in dem Perubalsam nicht enthalten. Das in dem Perubalsam enthaltene Harz liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat neben Benzoësäure etwa 60 Proc. Protocatechusäure (s. S. 1009), bei der trockenen Destillation dagegen ein Gemisch von Benzoësäure, Styrol und Toluol.

Der Perubalsam findet als innerliches und namentlich als äusserliches Arzneimittel Anwendung. Er dient ferner zur Herstellung von Parfüms und von Räuchermitteln.

Prüfung. Der Perubalsam wird wegen seines hohen Preises nicht selten mit Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, Copaivabalsam, Storax, Benzoë und anderen Harzen verfälscht. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, den Geruch, das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Petroleumäther (s. oben), sowie durch das specifische Gewicht. Letzteres beträgt bei den gegenwärtigen Handelssorten 1,135 bis 1,145 bei 15° C.; Perubalsam vom specif. Gewicht 1,15 bis 1,16 findet sich nur noch sehr selten im Handel. Beimengungen von Alkohol, von fetten und ätherischen Oelen, sowie von Copaivabalsam würden das specifische Gewicht des Balsams vermindern. Echter Perubalsam trocknet an der Luft nicht ein und bewirkt nicht das Zusammenkleben von Korkscheiben, welche damit bestrichen und dann auf einander gelegt werden.

Der nach dem Verdunsten des filtrirten Petroleumätherauszugs im Wasserbad (aus 2 g Balsam durch Schütteln mit 8 g Petroleumäther [Siedep. 55° C.] bei 15° C. bereitete) verbleibende ölige, gelblich gefärbte Rückstand zeige bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Terpentin, Storax und Copaivabalsam und nehme, nach dem Erkalten, auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure von 1,30 bis 1,33 specif. Gewicht keine bleibende, blaue oder blaugrüne Färbung: Gurjunbalsam —, an. Gute Perubalsamsorten erleiden hierdurch meistens gar keine oder doch nur eine vorübergehende Blau- oder Blaugrün-Färbung.

Die Säurezahl des Perubalsams schwankt zwischen 17,7 und 36,7, die Aetherzahl zwischen 212,4 und 255,5 (vergl. Wachs, S. 591). Bestimmte Regelmässigkeiten scheinen in dem Verhältniss von Säure- und Aetherzahl nicht obzuwalten. Die Verseifungszahl (s. S. 601) des ächten Perubalsams

*) Nach H. Trog besteht das Cinnameïn des Perubalsams zum grössten Theil aus Benzoësäure-Benzyläther und nur zum allerkleinsten Theil aus Zimmtsäure-Benzyläther. Styracin, Benzylalkohol und Benzoësäure konnte Trog im freien Zustand im Perubalsam nicht nachweisen.

schwankt zwischen 241 und 285, jedenfalls geht sie nicht unter 240 herab (Kremel, Gehe). Die Bestimmung der Säure-, Aether- und Verseifungszahl ist in etwa einprocentiger alkoholischer Lösung, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, auszuführen.

Fettes Oel. Mischt man den Perubalsam innig mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt sich die Masse unter Entwickelung von stechend riechenden Dämpfen. Wäscht man nach dem Erkalten die erstarrte Mischung durch Malaxiren so lange mit heissem Wasser aus, als letzteres noch gefärbt wird, so verbleibt bei reinem Perubalsam nach dem Erkalten eine feste, bröckliche, violett gefärbte, durchaus nicht schmierige Masse, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von fettem Oel mehr oder minder klebrig, fettig oder schmierig erscheint.

Colophonium. Die Anwesenheit von Colophonium im Perubalsam verräth sich zunächst durch Verminderung des specifischen Gewichts und durch eine Vermehrung der Dickflüssigkeit desselben. Beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure (s. oben) zeigt ächter Balsam eine, in dünner Schicht schön kirschrothe Färbung, während Colophonium enthaltender, je nach dem Grad des Verfälschtseins, unter den gleichen Bedingungen eine bräunlichrothe oder dunkelbraune bis schwarze Mischung liefert. Letztere Färbungen treten besonders bei längerem Stehen deutlich hervor. Mischt man ferner 5 Tropfen ächten Perubalsams mit 3 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt in einem Reagensglas durch kräftiges Schütteln, so entsteht unter Bildung eines dünnen, bald zusammenfallenden Schaums eine braungraue, emulsionsartige Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen dünnflüssig bleibt und nicht gelatinirt. Ein Gehalt an Colophonium bewirkt zunächst die Entstehung eines dichten Schaums, der je nach der Menge des Colophoniums eine bis mehrere Stunden lang stehen bleibt. Bei 20 Proc. Colophonium nimmt der Schaum das mehrfache Volum der Mischung ein; letztere färbt sich dabei grau und gesteht nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde derartig zu einer gelatinösen Masse, dass man das Reagensglas umdrehen kann, ohne dass etwas ausfliesst. Bei 5 Proc. Colophoniumzusatz vergehen mehrere Stunden, ehe die Mischung zu einem dicken Gallertklumpen gesteht (G. Grote).

Verreibt man 2 g Perubalsam mit 1 g Calciumhydroxyd und 2 Tropfen Alkohol im Wasserbad, so liefert reiner Balsam ein weich bleibendes, auch bei längerem Stehen nicht erhärtendes, knetbares Gemenge. Ein Gehalt an Colophonium, Benzoë, Storax und Copaivabalsam würde obige Mischung zum Erhärten bringen. Bei stärkerem Erhitzen dieses Gemisches trete kein Fettgeruch auf (Flückiger).

Mit grösserer Schärfe lassen sich Benzoë und Storax im Perubalsam in folgender Weise kennzeichnen: 5 g Balsam, 5 g Natronlauge von 15 Proc. und 10 g Wasser werden in einem Kölbchen gemischt, mit zweimal 15 g Aether ausgeschüttelt und der Aether jedesmal so weit als möglich abgegossen. Den ausgeschüttelten Rückstand erhitzt man zum Sieden, säuert ihn hierauf mit Salzsäure an, trennt das auf Zusatz von Wasser ausgeschiedene Harz von der Flüssigkeit, löst das Harz in etwa 3 g Natronlauge, verdünnt die Lösung mit 20 g Wasser, erhitzt sie zum Sieden und fällt sie schliesslich mit Chlorbaryumlösung aus. Den hierdurch erzeugten Niederschlag bringt man aufs Filter, lässt ihn abtropfen, trocknet ihn im Wasserbad und extrahirt ihn mit Alkohol. Letzteren Auszug verdunstet man, nimmt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure auf, überschichtet diese Lösung mit Chloroform und schüttelt um. Bei Gegenwart von Benzoë oder Storax färbt sich das Chloroform durch das in jenen Harzen enthaltene Benzoresin und Storesin violett bis blau (C. Denner).

Da die Salpetersäure- und Kalkprobe unter Umständen unsichere Resultate liefern, ist es für die Beurtheilung der Reinheit des Perubalsams zweckmässig, die Menge des darin enthaltenen Cinnameïns und die Verseifungszahl desselben zu ermitteln. 5 g Perubalsam werden zu diesem Zweck mit 5 g Wasser und 5 g Natronlauge von 15 Proc. durchgeschüttelt und dem Gemisch alsdann durch dreimalige Ausschüttelung mit je 10 g Aether das Cinnameïn entzogen. Die ätherischen Auszüge werden in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen durch Destillation von Aether befreit, der Rückstand bis zum constanten Gewicht im Wasserbad getrocknet und gewogen. Hierauf bestimmt man davon die Verseifungszahl (s. S. 601). Der Gehalt an Cinnameïn ergiebt sich auf diese Weise zu 57 bis 60 Proc., die Verseifungszahl desselben zu 235 bis 238 (Gehe).

Weisser Perubalsam, *Balsamum peruvianum album*, wird aus den Früchten von *Myroxylon* oder *Toluifera Pereirae* durch leichtes Pressen gewonnen. Derselbe bildet ein honigdickes, blassgelbes, nach Tonkabohnen und Melilotus riechendes, gewürzhaft bitter schmeckendes Liquidum. Digerirt man ihn mit Alkohol, so wird eine grosse Menge davon gelöst, beim Stehen scheidet sich aus dieser Lösung Myroxocarpin aus. Das Myroxocarpin: $C^{24}H^{36}O^{3}$ (?), bildet farblose, geruch- und geschmacklose, bei 115° C. schmelzende Nadeln, die bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Pikrinsäure liefern.

Tolubalsam, *Balsamum tolutanum*, *Balsamum de Tolu*. Der Tolubalsam ist der Harzsaft von *Toluifera Balsamum* oder *Myroxylon toluiferum*, eines in Südamerika heimischen Baums aus der Familie der Papilionaceen. Die Gewinnung desselben geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Copaivabalsams. Der Tolubalsam bildet im frischen Zustand eine gelbbraune, dickflüssige, in dünner Schicht durchsichtige Masse von angenehmem Geruch und aromatischem, nur wenig kratzendem Geschmack. Bei längerer Aufbewahrung verliert er die Terpentinconsistenz und geht in eine feste, bisweilen krystallinische, zu einem gelblichen Pulver zerreibbare Harzmasse von bräunlicher, etwas ins Röthliche spielender Färbung über. Der Tolubalsam löst sich leicht in Alkohol von 90 bis 91 Proc., Chloroform, Aceton und Kali- oder Natronlauge. Auch in Aether ist der Tolubalsam löslich; in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich.

Der Tolubalsam enthält etwa 1 Proc. eines schwach rechtsdrehenden, bei 160 bis 170° C. siedenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoffs: $C^{10}H^{16}$ — Tolen —; etwa 7,5 Proc. eines Gemenges von Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 1025) und Benzoësäure-Benzyläther (s. S. 979), wechselnde Mengen (12 bis 15 Proc.) von freier Benzoësäure und freier Zimmtsäure, 0,5 Proc. Vanillin, sowie 75 bis 80 Proc. Harz, welches bei der Verseifung Zimmtsäure, wenig Benzoësäure und einen gerbstoffartigen Harzalkohol, Toluresinotannol: $C^{16}H^{14}O^{3}.O.CH^{3}, OH$, liefert (P. Oberländer). Bei der trockenen Destillation liefert der Tolubalsam, neben anderen Producten, Toluol: $C^{6}H^{5}.CH^{3}$.

Der Tolubalsam findet eine ähnliche Verwendung wie der Perubalsam. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und das Verhalten gegen Lösungsmittel (s. oben). Die Menge der Aschenbestandtheile übersteige 0,5 Proc. nicht.

Lässt man 0,5 g zerriebenen Tolubalsams mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff unter zeitweiligem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen und verdunstet das Filtrat in einer Porcellanschale, so ergiebt sich die Gegenwart von Colophonium schon durch den Geruch des Verdunstungsrückstands zu erkennen.

Löst man hierauf denselben in wenig Eisessig und lässt in diese Lösung einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure einfliessen, so tritt bei Gegenwart von Colophonium eine grüne Färbung auf.

Die Säurezahl (s. S. 591) des Tolubalsams beträgt nach Beckurts 106 bis 135; die Aetherzahl (s. S. 592) 55 bis 71; die Verseifungszahl (s. S. 592) 177 bis 190; die Hübl'sche Jodzahl (s. S. 621) 153 bis 170.

Flüssiger Storax.

Styrax, Storaxbalsam. *Styrax liquidus, Balsamum Styrax.*

Der flüssige Storax wird durch Ausschmelzen mittelst heissen Wassers aus der Rinde von *Liquidambar orientale*, eines in dem südlichen Theil von Kleinasien und in Nordsyrien heimischen Baums, gewonnen. Da die unversehrte Rinde keinen Storax enthält, so muss dieser in derselben erst als pathologisches Product, in Folge vorhergegangenen Klopfens oder einer anderen, nicht näher bekannten Behandlungsweise, gebildet werden. Er bildet eine zähe, dickflüssige, undurchsichtige, in Wasser untersinkende, graue oder bräunliche Masse von benzoëartigem Geruch und aromatischem, kratzendem Geschmack. Der Storax ist meist mit etwas Wasser, welches geringe Mengen von Zimmtsäure und von Kochsalz enthält, vermischt. Entfernt man dasselbe durch Erwärmen, so geht es in eine klare, dunkelbraune Masse über. Selbst in dünner Schicht trocknet der Storax nur sehr langsam zu einer harzigen, klebrigen Masse ein. In Alkohol löst er sich zu einer trüben, dunkelbraunen, sauer reagirenden Flüssigkeit, aus der sich Pflanzenreste und andere Verunreinigungen abscheiden. Auch in Aether, Chloroform, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff ist er löslich. Petroleumäther, Terpentinöl und andere ätherische Oele lösen ihn nur zum Theil auf.

Der flüssige Storax besteht im Wesentlichen aus einem wechselnden Gemenge von Harz mit Zimmtsäureäthern verschiedener alkoholischer Verbindungen. Derselbe enthält in sehr beträchtlicher Menge zwei alkoholartige, amorphe, als α- und β-Storesin: $C^{36}H^{58}O^3$, bezeichnete Körper, sowie Zimmtsäureäther und eine Natriumverbindung: $C^{36}H^{57}NaO^3$, letzterer Alkohole Styrol (s. S. 1021) 0,1 bis 5 Proc.; freie Zimmtsäure; Styracin (s. S. 1025). In geringerer Menge kommen darin vor Zimmtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 953); Zimmtsäure-Aethyläther (s. S. 1025); eine nach Vanillin riechende und sich mit saurem Natriumsulfit verbindende, krystallisirbare, bei 65° C. schmelzende Substanz (Aethylvanillin?); ein wohlriechendes, linksdrehendes Oel, $C^{10}H^{16}O$ (0,4 Proc.); kautschukartige Substanz und Harze. Ob in dem Storax Metastyrol (s. S. 1021) und Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 1025) vorkommen, ist zweifelhaft. Die Handelswaare enthält ausser vorstehenden Bestandtheilen meist noch 10 bis 20 Proc. Wasser und 10 bis 20 Proc. von Verunreinigungen, die in Alkohol von 90 und 91 Proc. unlöslich sind.

Der flüssige Storax dient als äusserliches Arzneimittel, sowie zu Parfümeriezwecken.

Prüfung. Der Storax sei specifisch schwerer als Wasser, er sinke daher darin, selbst auch in der Wärme, unter; bei ächtem Balsam zeigen sich in letzterem Fall nur ganz vereinzelte, farblose Oeltröpfchen auf der Oberfläche. Die Menge des dem Storax beigemengten Wassers und der in Alkohol unlöslichen Unreinigkeiten übersteige 30 Proc. nicht. Löst man daher 10 Thle. des gleichmässig gemischten Storax in 10 bis 15 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. auf, filtrirt die trübe, sauer reagirende Lösung und verdampft dieselbe im

Wasserbad, so müssen wenigstens 7 Thle. eines braunen, dickflüssigen Rückstands verbleiben, welcher in Aether und Schwefelkohlenstoff bis auf wenige Flocken löslich ist.

Gereinigter Styrax, *Styrax liquidus depuratus*, wird durch Lösen des rohen Styrax in Alkohol und Eindampfen der filtrirten Lösung bis zur Honigconsistenz dargestellt. Als *Styrax calamitus* finden sich die Pressrückstände von der Bereitung des flüssigen Styrax im Handel.

Ein dem flüssigen Storax ähnliches Product wird aus dem in Mexico und Guatemala heimischen Baum *Liquidambar styraciflua* gewonnen. Dieser als amerikanischer Storax, *Ambra liquida* oder *Liquidambar*, bezeichnete Balsam bildet eine klare, halbflüssige, gelbbraune, sauer reagirende Masse von storaxartigem Geruch. Er enthält neben Harzen freie Zimmtsäure, freie Benzoësäure, Styracin, Styrol, Zimmtsäure-Phenylpropyläther, Storesin (s. oben) und ätherisches Oel. Zimmtsäureäthyläther ist in dem amerikanischen Storax nicht enthalten.

Meccabalsam oder Balsam von Gilead wird durch Einschnitte in die Rinde von *Balsamodendron gileadense*, eines in Palästina und am rothen Meer heimischen Baums gewonnen. Derselbe bildet ein dickflüssiges, braungelbes, schwach sauer reagirendes, trübes Liquidum von angenehm aromatischem Geruch und bitterlich-kratzendem Geschmack. Er löst sich klar in Aether, Aceton und Eisessig, trübe in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Der Meccabalsam enthält beträchliche Mengen eines terpenreichen ätherischen Oels. Ueber seine sonstigen Bestandtheile ist nichts Näheres bekannt.

II. Hartharze.

Die Hartharze enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel und bilden in Folge dessen bei gewöhnlicher Temperatur feste, spröde, meist leicht zerreibliche Massen.

Fichtenharz.

Gemeines Harz. *Resina Pini.*

Als Fichtenharz kommt der am Stamm verschiedener Pinusarten, besonders von *Pinus Abies*, erhärtete Harzsaft in den Handel. Die grössten Mengen dieses Harzes liefern Finnland und Russland, geringere Mengen der Schwarzwald und die Schweiz. Ein Theil desselben besteht aus dem nach Beendigung der alljährlichen Terpentingewinnung aus den Einschnitten der Bäume noch ausfliessenden und in denselben erhärtenden Harzsaft, welcher bei Wiederbeginn der Terpentingewinnung alsdann gesammelt wird. Dasselbe bildet unregelmässige, anfangs klebrige, allmälig spröde oder zerreiblich werdende, meist stark verunreinigte, amorphe Stücke von weisslicher, gelber oder röthlicher Farbe und von terpentinartigem Geruch. Es besteht aus einem wechselnden Gemenge von Abietinsäure (s. unten), Terpentinöl und Wasser. Das sogenannte weisse Pech, *Pix alba* oder *Resina alba*, besteht aus gemeinem, durch Umschmelzen mit Wasser und Coliren gereinigtem Fichtenharz. Je nach dem längeren oder kürzeren Schmelzen bildet es weisse oder gelbe, trübe, undurchsichtige, amorphe, spröde Massen von eigenthümlichem, nicht unangenehmem

Geruch. Es unterscheidet sich von dem gemeinen Fichtenharz durch grössere Reinheit und durch einen geringeren Gehalt an Terpentinöl.

Als Galipot wird aus Westfrankreich der eingetrocknete Harzsaft von *Pinus Pinaster* s. *maritima* in den Handel gebracht. Das Galipot unterscheidet sich in dem Aeusseren von dem gemeinen Fichtenharz durch seine krystallinische Beschaffenheit und seinen balsamischen Geruch. Es besteht aus einem wechselnden Gemenge von krystallinischen Pimarsäuren: $C^{20}H^{30}O^2$, amorpher Harzsäure (Pininsäure), Terpentinöl und Wasser.

Zur Darstellung der Pimarsäuren behandelt man Galipot in der Kälte wiederholt mit Alkohol von 70 Proc., um den grössten Theil der amorphen Pininsäure und des Terpentinöls zu entfernen, trägt dann die abgepresste und gepulverte Masse rasch in Alkohol von 85 Proc., der auf 60° C. erwärmt ist, und kühlt die filtrirte Lösung ab. Die ausgeschiedene Säure wird in erwärmter Natronlauge von 3 Proc. gelöst, das erhaltene Natriumsalz aus heissem Wasser umkrystallisirt und schliesslich mit Salzsäure zerlegt. Die freie Säure ist endlich wiederholt aus Eisessig umzukrystallisiren. Zunächst scheidet sich hierbei Rechts-Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, aus, während Links-Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, in den Mutterlaugen verbleibt. Beide Säuren können auch durch die verschiedene Löslichkeit in heissem Ammoniak getrennt werden.

Rechts-Pimarsäure bildet farblose, bei 210 bis 211° C. schmelzende rhombische Krystalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Ammoniak sind. In Alkohol von 98 Proc. löst sie sich bei 15° C. 1 : 26 zu einer rechtsdrehenden Flüssigkeit. Im Vacuum ist sie fast unzersetzt destillirbar. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, geht sie in Colophenhydrür: $C^{20}H^{34}$, über.

Links-Pimarsäure bildet farblose, rhombische, bei 140 bis 150° C. schmelzende Krystalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Ammoniak sind. In Alkohol von 98 Proc. löst sie sich bei 15° C. 1 : 10,8 zu einer linksdrehenden Flüssigkeit.

Durch Umschmelzen mit Wasser und Coliren wird das Galipot in das sogenannte Burgunder Harz oder das Burgunder Pech, *Resina pini burgundica*, übergeführt, welches im Wesentlichen in seinen Eigenschaften dem aus dem gemeinen Fichtenharz dargestellten weissen Pech entspricht. Ein dem Burgunder Pech sehr ähnliches Product wird als gekochter Terpentin, *Terebinthina cocta*, in den Handel gebracht. Letzterer verbleibt als Rückstand bei der Terpentinölgewinnung durch Destillation von Terpentin mit Wasser.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des gemeinen Fichtenharzes und des Galipots, sowie die des daraus dargestellten weissen und Burgunder Pechs, ergiebt sich durch das Aeussere, die helle Farbe und die möglichst vollständige Löslichkeit in erwärmtem Alkohol. Die frische Bruchfläche desselben zeige keine Wassertröpfchen. Der Gehalt an Wasser betrage weniger als 10 Proc. Zur Bestimmung desselben trockne man eine gewogene Menge einer zerkleinerten Durchschnittsprobe bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht. Bei 100° verliert das Harz ausser Wasser auch Terpentinöl.

Das Fichtenharz etc. dient als Zusatz zu Pflastern, Seifen und Ceraten, sowie zum Pichen der Bierfässer.

Colophonium.

Geigenharz, *Resina Colophonium, Colophonium.*

Als Colophonium bezeichnet man das von Wasser und von ätherischem Oel durch längeres Erhitzen vollständig befreite Harz der verschiedenen Pinusarten. In grossem Maassstab geschieht die Gewinnung des Colophoniums in Amerika, wo der Terpentin behufs Darstellung von Terpentinöl (s. S. 1092) in kupfernen Blasen, meist ohne Zusatz von Wasser, so lange der directen Destillation unterworfen wird, als noch Oel übergeht. Hierauf wird der dünnflüssige, klare Destillationsrückstand aus den Blasen abgelassen, colirt, in Fässer gegossen und nach dem Erstarren direct zum Versandt gebracht.

Das Colophonium bildet je nach dem Grad der Erhitzung, welche bei seiner Darstellung zur Anwendung gelangte, eine durchsichtig blassgelbe oder durchscheinend braungelbe, spröde, glasglänzende, fast geruch- und geschmacklose Masse, von grossmuscheligem Bruch. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,07 bis 1,08. Gegen 80° C. erweicht es und schmilzt bei 90 bis 100° C., bisweilen auch erst bei 120 bis 130° C. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform. Die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. In Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Benzin löst es sich nur theilweise. Die Lösung des Colophoniums in absolutem Alkohol besitzt neutrale Reaction; erst nach der Verdünnung mit Wasser tritt saure Reaction ein. Von Kali- und Natronlauge wird es gelöst unter Bildung von Harzseifen. Mit Fetten, Bleipflaster und Wachs lässt es sich zusammenschmelzen.

Das Colophonium besteht fast vollständig aus einem amorphen Körper, welcher vielleicht als das Anhydrid der Abietinsäure (s. unten), vielleicht auch nur als amorphe Abietinsäure aufzufassen ist. Wird das Colophonium im zerkleinerten Zustand mit Alkohol von 70 Proc. übergossen, so verwandelt es sich allmälig in ein sandiges Krystallpulver von Abietinsäure (s. unten). Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Colophonium zu Isophtalsäure (s. S. 987), Trimellithsäure (s. S. 987), Terebinsäure (s. S. 499) und anderen Producten, durch Chromsäure zu Essigsäure und wenig Trimellithsäure, durch Kaliumpermanganat zu Kohlensäureanhydrid, Essigsäure und Ameisensäure oxydirt. Bei der trockenen Destillation des Colophoniums bilden sich zahlreiche, zum Theil gasförmige, zum Theil flüssige Producte.

Die flüchtigsten Antheile des flüssigen Colophoniumdestillationsproducts finden als Harzessenz oder Harzspiritus, die höher siedenden, dickflüssigen, durch eine stark blaue Fluorescenz ausgezeichneten Oele als Harzöl technische Verwendung. Die Harzessenz besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der Paraffine [z. B. C^5H^{12} (35 bis 38° C.), C^6H^{14} (64 bis 66° C.), C^7H^{16} (95 bis 96° C.)], der Olefine [z. B. C^5H^{10} (35 bis 40° C.), C^6H^{12} (67 bis 70° C.), C^7H^{14} (98 bis 100° C.)]; der aromatischen Verbindungen (z. B. Toluol, Isoxylol, Cumol, Meta-Isocymol, Hexahydrotoluol, Hexahydroxylol, Hexahydrocumol etc.) und der Terpene $C^{10}H^{16}$ (Pinen, Dipenten) mit Isobutylaldehyd, Valeraldehyd und anderen sauerstoffhaltigen, nur unvollkommen bekannten Verbindungen (Colophonon, Colophonin, Retinol, Resineïn etc.). Das Harzöl scheint aus einem Gemenge flüssiger hochsiedender Terpene mit festen, nicht näher bekannten Körpern (Metanaphtalin oder Resisteren) zu bestehen. Das rohe Destillationsproduct des Colophoniums enthält, ausser obigen Körpern, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthsäure und andere Glieder der Fettsäurereihe, sowie bis zu 25 Proc. Abietinsäure.

Bei der Destillation mit Aetzkalk liefert das Colophonium, ausser gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Aceton, Amylen und einen bei 95° C. siedenden Körper $C^5H^{10}O$. Mit Zinkstaub destillirt, liefert das Colophonium und die Abietinsäure Toluol, Naphtalin, Methyl-Aethylbenzol, Methylnaphtalin, Methylanthracen etc. Wird das Colophonium im Vacuum (bei 30 mm Druck) destillirt, so entstehen als Hauptproducte Colophen: $C^{20}H^{32}$, und Isosylvinsäureanhydrid: $C^{40}H^{58}O^3$. Letzteres siedet bei 248 bis 250° C. und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer spröden, mikrokrystallinischen Masse. Durch Kalilauge wird dasselbe in die bei 60,5 bis 62,5° C. schmelzende Isosylvinsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, übergeführt.

Das Colophonium findet ausgedehnte Verwendung. Es dient zur Herstellung von Pflastern, Salben, Firnissen, Kitten, Harzseifen, Harzessenz, Harzöl etc., sowie zum Auspichen der Bierfässer. Beim Löthen der Metalle dient es als Reductionsmittel.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Colophoniums giebt sich durch die helle Farbe, die Durchsichtigkeit und die vollständige Löslichkeit in warmem Alkohol zu erkennen.

Abietinsäure: $C^{19}H^{28}O^2$ *) (Abietsäure, früher auch Sylvinsäure genannt). Zur Darstellung dieser Säure übergiesst man zerkleinertes Colophonium mit Alkohol von 70 Proc., giesst nach zwei Tagen die Flüssigkeit von dem Rückstand ab, wäscht letzteren zwei- bis dreimal mit schwachem Weingeist nach und löst alsdann die abgepresste krystallinische Masse in möglichst wenig Eisessig. Die allmälig ausgeschiedenen harten Krusten sind hierauf in heissem Alkohol zu lösen, die Lösung mit etwas Wasser zu versetzen und umzurühren, worauf sie alsbald zu einem Brei feiner Krystallschuppen erstarrt. Auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoholische Colophoniumlösung scheidet sich Abietinsäure aus. Die Abietinsäure bildet eine weisse, lockere, aus feinen, triklinen Krystallblättchen bestehende Masse, welche bei 153 bis 154° C. schmelzen. Natriumamalgam führt in alkoholischer Lösung die Abietinsäure in Hydroabietinsäure über, welche in fettglänzenden Blättchen krystallisirt. Wird die Abietinsäure in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung (1 Thl. Abietinsäure, 1 Thl. $K^2Mn^2O^8$) oxydirt, so wird eine Ketonsäure $C^{10}H^{16}O^3$ als ein weisses, kreideartiges, bei 123° C. schmelzendes Pulver gebildet. Die Abietinsäure ist eine einbasische Säure. Die Alkalisalze derselben (durch Neutralisation der alkoholischen Lösung mit ätzenden Alkalien darstellbar) bilden krystallinische, in Wasser lösliche Massen, die übrigen Salze (durch doppelte Zersetzung darstellbar) amorphe, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Die Abietinsäure zeigt in ihren Reactionen Aehnlichkeit mit dem Cholesterin (s. S. 642).

Benzoë.

Benzoë, Resina Benzoë.

Die Benzoë ist ein Harz, welches in Siam, Java, Sumatra und Borneo theils durch freiwilliges Ausfliessen, theils durch Einschneiden der Rinde von *Styrax Benzoïn*, einer baumartigen Styracee, als pathologisches Product gewonnen wird. Die äussere Beschaffenheit der Benzoë ist bei den verschiedenen Handelssorten eine sehr verschiedene. Dieselbe besteht meist aus einer grau-

*) Nach Mach; nach Perrenoud: $C^{40}H^{54}O^4$; nach Liebermann identisch mit Pimarsäure: $C^{20}H^{32}O^2$; nach Maly: $C^{44}H^{64}O^5$.

braunen, porösen, leicht zerreiblichen, vanilleartig riechenden Masse, in welcher häufig heller gefärbte, unregelmässige Körner von $^1/_2$ bis 2 cm Durchmesser und milchweissem Bruch (Mandeln) eingebettet sind. Die Benzoë besitzt einen balsamischen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt sie (gegen 100° C.) und entwickelt Dämpfe von Benzoësäure (vergl. S. 974). Kochendes Wasser entzieht ihr einen Theil der darin enthaltenen Benzoësäure. In der fünffachen Menge Alkohol löst sie sich bis auf eine geringe Menge von Unreinigkeiten zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auf, die durch Wasserzusatz milchig getrübt wird.

Auch in Aether ist die Benzoë, bis auf die mechanischen Verunreinigungen, löslich.

Die Siam-Benzoë enthält freie Benzoësäure in wechselnden Mengen, dagegen keine Zimmtsäure (weder frei, noch gebunden); 0,15 Proc. Vanillin und 0,3 Proc. einer angenehm aromatisch riechenden, neutralen Flüssigkeit, welche ein Benzoësäureäther zu sein scheint. Die Hauptmenge der Siam-Benzoë setzt sich aus einem Gemisch von Benzoësäure-Benzoresinoläther: $C^{16}H^{25}O.OC^7H^5O$, und Benzoësäure-Siaresinotannoläther: $C^{12}H^{13}O^2.OC^7H^5O$, zusammen (F. Lüdy).

Das Benzoresinol: $C^{16}H^{26}O^2$, krystallisirt aus Aceton in weissen, bei 272° C. schmelzenden Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe lösen. Das Siaresinotannol: $C^{12}H^{14}O^3$, ist ein braunes, amorphes, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe lösliches Pulver. Diese beiden Harzalkohole stehen in der Siam-Benzoë im Verhältniss von 8,3 : 91,7. Dieselben können in concentrirter alkoholischer Lösung durch starke alkoholische Kalilauge, die nur das Siaresinotannol als Kaliumsalz fällt, getrennt werden. Das Benzoresinolkalium: $C^{16}H^{25}KO^2$, welches schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich ist, ist krystallisirbar (F. Lüdy).

Die Sumatra-Benzoë enthält freie Benzoësäure und freie Zimmtsäure, Spuren von Benzaldehyd und Benzol (nach Lüdy), etwa 1 Proc. Vanillin, etwa 1 Proc. Zimmtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 953), etwa 2,3 Proc. Styracin (s. S. 1025) und Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 1025). Der Hauptbestandtheil der Sumatrabenzoë setzt sich aus einem Gemisch von wenig Zimmtsäure-Benzoresinoläther: $C^{16}H^{25}O.OC^9H^7O$, und viel Zimmtsäure-Resinotannoläther: $C^{18}H^{19}O^3.OC^9H^7O$, zusammen. Das Benzoresinol der Siam- und Sumatrabenzoë sind identisch. Das Resinotannol der Sumatrabenzoë ist dem Siaresinotannol der Siambenzoë sehr ähnlich (F. Lüdy).

Die Penang-Benzoë, welche selten im Handel ist, ähnelt der Sumatra-Benzoë; sie enthält Benzoësäure und Zimmtsäure.

Die Palembang-Benzoë enthält keine Zimmtsäure, wohl aber Benzoësäure in sehr reichlicher Menge (s. S. 970).

Bei der trockenen Destillation liefert die Benzoë neben anderen Producten Benzoësäure und Styrol, bei der Destillation mit Zinkstaub besonders Toluol. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Benzoë mit schön rother Farbe.

Die Benzoë dient zum Räuchern, sowie zur Darstellung von Benzoësäure (s. S. 970) und von Benzoëtinctur (1 Thl. Benzoë, 5 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der Benzoë ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die Löslichkeit in Alkohol. Der Gehalt an Benzoësäure betrage nicht weniger als 10 Proc. Zur Ermittelung des Benzoësäuregehalts bestimme man die Ausbeute, welche eine Durchschnittsprobe von 20 bis 30 g an *Acidum benzoïcum crystallisatum* (s. S. 971) liefert. Die gewonnene

Benzoësäure sei frei von Zimmtsäure (s. S. 975). Die Menge der Aschenbestandtheile ist in den guten Benzoësorten nur eine sehr geringe.

Drachenblut, *Sanguis draconis*, ist das aus den Früchten von *Calamus Draco* oder *Daemonorops Draco* freiwillig austretende Harz. Es bildet eine braunrothe, meist in Stangen geformte, spröde Masse mit schön rothem Bruch, welche in Alkohol, Benzol, Chloroform und ätzenden Alkalien löslich ist. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem rothen Harz, welches beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Anderem Phloroglucin (s. S. 950), Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure (s. S. 1004), Protocatechusäure (s. S. 1009) und Oxalsäure liefert. Obschon das Drachenblut beim Erhitzen Benzoësäure abgiebt, so scheint dieselbe doch nicht im freien Zustand darin enthalten zu sein. Bei der trockenen Destillation liefert es Toluol, Styrol, Benzoësäure und andere Körper. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Styrol, Toluol, Aethylbenzol und die Verbindungen $C^{11}H^{16}O$ (Siedep. 214° C.), $C^{18}H^{20}O$ (Siedep. 258° C.), $C^{16}H^{20}O^{3}$ (Siedep. 238° C.).

Das Drachenblut dient zum Färben von Harzfirnissen.

Acaroidharz, Botanybayharz, das Harz der Rinde von *Xanthorrhoea hastilis*, einer in Neu-Holland heimischen Liliacee, ist eine gelbe, zerreibliche Masse von balsamischem Geruch. Es löst sich in Alkohol, Aether und in ätzenden Alkalien; letztere Lösung enthält benzoësaures und zimmtsaures Salz. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzol, Phenol, Styrol, Benzoësäure und Zimmtsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure und Protocatechusäure. Salpetersäure erzeugt daraus grosse Mengen von Pikrinsäure. Durch Auskochen mit Wasser können dem Acaroidharz etwa 10 Proc. Paracumarsäure (s. S. 1028), 1 Proc. Zimmtsäure, Benzoësäure, ein dem Vanillin ähnlicher Körper und Paraoxybenzaldehyd (s. S. 963) entzogen werden.

Guajakharz, *Resina Guajaci*, wird in Westindien durch Ausschmelzen oder Auskochen des Kernholzes von *Guajacum officinale*, welches etwa 25 Proc. davon enthält, gewonnen. Es bildet dunkelgrüne bis braunschwarze, haselnuss-bis wallnussgrosse, spröde Massen mit muschligem, glänzendem Bruch. Es besitzt einen schwachen, etwas an Benzoë erinnernden Geruch und einen scharfen, kratzenden Geschmack. In Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und in ätzenden Alkalien ist es löslich. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer. Durch oxydirende Agentien, z. B. Eisenchlorid, salpetrige Säure, Ozon, Chlor, Chromsäure, färbt sich das Guajakharzpulver und seine alkoholische Lösung intensiv blau. Das Guajakharz enthält nach Hadelich und nach Lücker 70,3 Proc. amorpher Guajakonsäure: $C^{20}H^{24}O^{5}$; 10,5 Proc. krystallisirbarer, bei 78° C. schmelzender Guajakharzsäure: $C^{20}H^{24}O^{4}$; 9,8 Proc. amorphen Guajak-Betaharzes: $C^{20}H^{12}O^{6}$ (?); 3,7 Proc. Gummi, sowie geringe Mengen von wenig charakterisirten Körpern, wie Guajakgelb, Guajak- oder Guajacylsäure und Aschenbestandtheilen. Von obigen Bestandtheilen wird nur die Guajakonsäure durch oxydirende Agentien blau gefärbt. Bei der trockenen Destillation liefert das Guajakharz Guajacol (s. S. 937), Kreosol (s. S. 944), Guajacen: $C^{5}H^{8}O$ [eine bei 118° C. siedende, nach Bittermandelöl riechende, aus dem Aldehyd der Methylcrotonsäure (siehe S. 651) bestehende Flüssigkeit], und Pyroguajacin: $C^{18}H^{18}O^{3}$ oder $C^{19}H^{22}O^{3}$. Letztere Verbindung bildet irisirende, geruchlose, bei 180° C. schmelzende Blättchen, welche durch Eisenchlorid grün, durch Schwefelsäure allmälig blau gefärbt werden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Guajakharz flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure und andere Körper gebildet. Mit Zink-

staub erhitzt, liefert das Guajakharz Kreosol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Guajen: $C^{12}H^{12}$ (fluorescirende Blättchen, Schmelzp. 97 bis 98° C.).

Das Guajakharz findet beschränkte arzneiliche Anwendung. In alkoholischer Lösung bildet es im Verein mit Kupfersulfat ein sehr empfindliches Reagens auf Blausäure (s. S. 679).

Mastix, *Resina Mastiche*, wird auf der Insel Chios durch Einschneiden der Rinde von *Pistacia lentiscus* gewonnen. Es bildet rundliche, meist erbsengrosse, gelbliche, aussen bestaubte, durchsichtige, spröde Körner, welche beim Kauen erweichen. Beim Erwärmen entwickelt das Mastix einen angenehm balsamischen Geruch. In Alkohol ist es nur theilweise, in siedendem Aceton dagegen vollständig löslich. Es enthält 2 Proc. eines rechtsdrehenden ätherischen Oels von 0,858 specif. Gewicht bei 15° C. (im Wesentlichen aus einem bei 155 bis 160° C. siedenden Terpen: $C^{10}H^{16}$, Pinen, bestehend), 80 bis 90 Proc. eines sauren, in kaltem Alkohol löslichen Harzes (Mastixsäure: $C^{20}H^{32}O^{2}$) und 10 bis 20 Proc. indifferenten, in kochendem Alkohol löslichen Masticins: $C^{20}H^{32}O$. Das Mastix dient zum Räuchern, zur Herstellung von Firniss, von Lack, von Kitt etc.

Ladanum, *Ladanum*, ist ein aus *Cistus creticus*, einem in Südeuropa, Creta, Cypern und im Orient einheimischen Strauch fliessendes, ambraartig riechendes Harz. Dasselbe liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,9 Proc. eines goldgelben ätherischen Oels von kräftigem Ambrageruch, welches in der Kälte ein krystallinisches Stearopten abscheidet; specif. Gewicht 1,011 bei 15° C.

Sandarak, *Sandaraca, Resina Sandaraca*, fliesst freiwillig oder in Folge von Einschnitten aus dem Stamm von *Callitris quadrivalvis*, einer in Algier wachsenden Cupressinee. Der Sandarak bildet tropfenförmige, länglich-runde, gelbliche, weiss bestaubte, durchscheinende Körner mit glasglänzendem Bruch. Beim Kauen erweicht er nicht. Erhitzt, verbreitet er einen angenehmen Geruch. In kaltem Alkohol ist er nur zum Theil, in heissem Alkohol und in Terpentinöl vollständig löslich. Der Sandarak besteht im Wesentlichen aus drei Harzen, die nach ihrer Löslichkeit in Alkohol als α-, β- und γ-Harz unterschieden werden. Gleichzeitig enthält er geringe Mengen ätherischen Oels und eines in Wasser löslichen Bitterstoffs. Der Sandarak dient zum Räuchern und zur Darstellung von Firniss.

Dammarharz, *Resina Dammarae*, ist das Harz von *Dammara orientalis*, einer auf den Molukken einheimischen Conifere. Dasselbe bildet rundliche, mehrere Centimeter grosse, farblose oder gelbliche, durchsichtige, leicht zerreibliche Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruch. Es ist härter als Colophonium, weicher jedoch als Copal. In kaltem Alkohol und in Aether ist er nur theilweise löslich. Das Dammarharz enthält Spuren von ätherischem Oel, etwa 80 Proc. eines sauren, nur sehr unvollkommen studirten Harzes (Dammarylsäure) und etwa 20 Proc. eines indifferenten Harzes $(C^{10}H^{16})^n$. Nach Graf enthält das Dammarharz 1 Proc. einer zweibasischen Säure: $C^{18}H^{32}O^{3}$, als gelbliches, geruchloses, in Alkohol, Aether und Chloroform lösliches Pulver, welches nicht ohne Zersetzung schmilzt, 60 Proc. eines bei 61° C. schmelzenden, in Alkohol löslichen Harzes, ohne sauren Charakter: $C^{20}H^{42}O^{2}$, und 40 Proc. eines in Alkohol unlöslichen, bei 144 bis 145° C. schmelzenden Harzes. Das Dammarharz dient zur Darstellung von Lack.

Copal. Als Copal bezeichnet man eine Anzahl von Harzen, deren Abstammung nur zum Theil bekannt ist. Dieselben kennzeichnen sich durch

grosse Härte, hohen Schmelzpunkt und durch Widerstandsfähigkeit gegen die allgemeinen Lösungsmittel der Harze. Besonders sind es die an der Ost- und Westküste von Afrika und in Südamerika wachsenden Bäume der Gattung *Hymenaea*, *Trachylobium*, *Vouapa* und *Guiburtia*, Familie der Caesalpiniaceen, welche die grösste Menge des Copals liefern (ostafrikanischer, westafrikanischer und südamerikanischer Copal). Auch das Harz der in Neu-Seeland und in Caledonien heimischen Conifere *Dammara australis* (Kowrie- oder Kouri-Copal), sowie das Harz der in Ostindien wachsenden Dipterocarpee *Valeria indica* (Manilla-Copal) wird als Copal in den Handel gebracht. Das Aussehen des Copals*), das specifische Gewicht (1,05 bis 1,15), sowie das Verhalten desselben gegen Lösungsmittel ist je nach der Sorte ein sehr verschiedenes. Einige Copalsorten lösen sich zum grössten Theil in ätherischen Oelen, kochendem Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform, andere quellen in diesen Lösungsmitteln nur auf und wieder andere werden kaum merklich davon angegriffen. Die Widerstandsfähigkeit der Copale gegen Lösungsmittel wird aufgehoben durch lange Aufbewahrung im gepulverten Zustand an der Luft oder durch längeres Schmelzen. In erwärmter Kali- oder Natronlauge, sowie in alkoholischem Ammoniak sind die Copale löslich. Die Copale bestehen aus Gemengen von wenig studirten Harzen, welche sich in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}O$ mehr oder minder nähern.

Der Copal dient zur Darstellung von Firnissen und Lacken, sowie in besonders schönen, durchsichtigen harten Stücken zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Schnitzereien etc. Von dem Bernstein unterscheidet sich der Copal besonders dadurch, dass er bei der trockenen Destillation (Erhitzen in einem langen, engen Röhrchen) keine Bernsteinsäure liefert (siehe Bernstein). Copal liefert hierbei, neben anderen Producten, Isopren (s. 132), Pinen und Dipenten.

Animeharz, *Resina Anime*, wird durch Einschnitte aus dem Stamm von *Hymenaea Courbaril*, einer in Westindien und in Südamerika heimischen Caesalpiniacee, gewonnen. Es bildet unregelmässige, blassgelbe, leicht zerreibliche Stücke mit glasigem Bruch. Es riecht und schmeckt balsamisch. Es enthält 2,4 Proc. ätherischen Oels, 54 Proc. amorphen, in kaltem Alkohol löslichen Harzes und 42 Proc. krystallisirbaren, in kochendem Alkohol löslichen Harzes: $C^{20}H^{32}O$ (?). Das Animeharz dient zum Räuchern, bisweilen auch als Zusatz zu Firnissen.

Elemiharz, *Elemi*, *Gummi* s. *Resina Elemi*, ist der erhärtete Harzsaft von *Amyris Plumieri*, *Icica Icicariba* und anderer nicht näher bekannter, in Mexico (Yukatan), Westindien, Südamerika und Manilla heimischer Bäume aus der Familie der Burseraceen. Dasselbe bildet unregelmässige, harte oder klebrige, etwas durchscheinende Massen von grünlich gelber oder gelber Farbe und von starkem, eigenthümlichem Geruch. Es ist leicht schmelzbar und in kochendem Weingeist löslich. Bei der trockenen Destillation liefert es unter Anderem Rechts-Phellandren. Das Elemiharz enthält etwa 10 Proc. eines ätherischen, aus Rechts-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, etc. bestehenden Oels, 60 bis 70 Proc. amorphen, in kaltem Weingeist löslichen Harzes, 20 bis 25 Proc. krystallisirbaren, in kochendem Weingeist löslichen, bei 177° C. schmelzenden Amyrins: $C^{25}H^{42}O$, sowie geringe Mengen von krystallisirbarer Elemisäure: $C^{35}H^{46}O^4$, von krystallisirbarem, bei 133,5° C.

*) Hierüber sind die ausführlichen Lehrbücher der Pharmakognosie, besonders Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, zu befragen.

schmelzendem Bryoïdin: $C^{20}H^{38}O^3$, und von einem nicht näher bekannten Bitterstoff. Das Bryoïdin wird durch trockenes Chlorwasserstoffgas roth, blau, violettblau und endlich grün gefärbt (Flückiger, Buri).

Nach Vesterberg besteht das in einer Menge von 20 bis 25 Proc. in dem Elemiharz enthaltene Amyrin aus zwei isomeren, den Charakter einwerthiger, dem Cholesterin nahestehender Alkohole tragenden Körpern, die durch Umkrystallisiren ihrer Acetylderivate aus Ligroïn zu trennen sind. α-Amyrin: $C^{30}H^{49}.OH$, bildet lange, bei 181° C. schmelzende Nadeln, deren alkoholische Lösung rechtsdrehend ist. PCl^5 führt dasselbe in α-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, über; Prismen, bei 135° C. schmelzend. β-Amyrin: $C^{30}H^{49}.OH$, ist dem α-Amyrin sehr ähnlich, schmilzt aber bei 193 bis 194° C. und ist in Alkohol schwerer löslich. PCl^5 führt es in das bei 175 bis 180° C. schmelzende, in langen Prismen krystallisirende β-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, über. Brom führt in CS^2-Lösung die Amyrine in Monobromsubstitutionsproducte über, von denen die α-Verbindung krystallisirbar ist; Schmelp. 177,5° C.

Das Elemiharz dient zur Herstellung von Salben, Pflastern und Firnissen.

Lack, Gummilack, *Resina laccae.* Aus den jungen Zweigen von *Croton* s. *Aleurites laccifera*, und *Butea frondosa*, sowie von verschiedenen Ficus-, Zizyphus- und Mimosaarten Ostindiens wird durch den Stich der befruchteten Weibchen der Lackschildlaus (*Coccus lacca*) ein braunrothes Harz ausgeschieden, welches die Thiere und deren Eier umhüllt und in Folge dessen die Oberfläche der Zweige als eine warzige Kruste umgiebt. Die mit einer derartigen Harzkruste überzogenen Zweige kommen als Stocklack, *Lacca in baculis*, in den Handel. Der von den Zweigen abgeklopfte, etwa erbsengrosse, unregelmässige Stücke bildende, häufig durch Abwaschen mit verdünnter Lauge zum Theil von Farbstoff befreite Lack führt den Namen Körnerlack, *Lacca in granis*, der in Kuchen oder Broden geformte den Namen Klumpenlack, *Lacca in massis*. Der naturelle Lack enthält etwa 70 bis 80 Proc. Harze, etwa 10 Proc. eines carminartigen Farbstoffs (der jenen Farbstoff enthaltende Farbenlack, *Lackdye*, enthält 10 bis 13 Proc. Laccaïnsäure: $C^{16}H^{12}O^8$, 16 bis 18 Proc. Kieselsäure, Thonerde, Kalk etc.), 4,5 bis 6 Proc. Wachs, welches zur Hälfte aus Ceryl- und Melissylalkohol, zur anderen Hälfte aus Fettsäureäther derselben besteht, 2 bis 5 Proc. Pflanzenleim, geringe Mengen einer in Wasser löslichen, krystallisirbaren Säure (Lacksäure), sowie wechselnde Mengen fremder Stoffe. Der vor dem Ausschlüpfen der jungen Schildläuse gesammelte Lack ist reicher an Farbstoff, als der nach dem Ausschlüpfen gesammelte. Dieser Farbstoff kann dem Harz durch Ausziehen mit schwacher Sodalösung entzogen und aus letzterer Lösung durch Alaun in Gestalt eines schön rothen Farbenlacks (Lacklack, Indischer Lack) abgeschieden werden.

Als Schellack, *Lacca in tabulis*, bezeichnet man den von Farbstoff grösstentheils befreiten (durch Waschen mit verdünnter Lauge), geschmolzenen, colirten und durch Ausgiessen auf Pisangblättern zu dünnen Tafeln geformten Lack. Derselbe bildet hellgelb bis dunkelbraun gefärbte, harte, spröde, durchscheinende, blätterige Massen, welche beim Erhitzen einen angenehmen Geruch verbreiten. In heissem Weingeist ist er vollständig, in kaltem Weingeist zum grössten Theil ($^9/_{10}$) löslich. Aether entzieht dem Schellack wenig mehr als 5 Proc. Von der Lösung der Aetzalkalien, der Alkalicarbonate und des Borax wird er, namentlich in der Wärme, vollständig gelöst. Der Schellack besteht aus 90,5 Proc. amorphen Harzes, 0,5 Proc. Farbstoff, 4 Proc. Wachs und etwa 3 Proc. Pflanzenleim. In dem rohen Schellack finden sich geringe Mengen einer dem Sarkosin (s. S. 385) ähnlichen Säure (Sarkosinsäure?).

Durch längeres Kochen mit Natronlauge oder mit Sodalösung geht der Schellack in eine zähe, dickflüssige, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Masse „Flüssiger Schellack“, über. Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung liefert der Schellack viel Azelaïnsäure: $C^9H^{16}O^4$.

Der Schellack dient zur Herstellung von spirituösen Lacken, von Firnissen, von Politur, von Siegellack, sowie im gepulverten Zustand als Zusatz zu Feuerwerkskörpern. Das Raffiniren des Schellacks geschieht derartig, dass man 5 Thle. rohen Schellack allmälig in eine heisse Lösung von $1^1/_2$ Thln. Soda in 45 Thln. Wasser einträgt, die trübe, violettroth gefärbte Lösung noch einige Minuten kocht und dann bei Luftabschluss erkalten lässt. Nach dem Abnehmen der ausgeschiedenen dünnen Fettschicht wird die Lösung colirt, durch allmäligen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt und der ausgeschiedene Schellack mit Wasser gewaschen. Durch Eintragen in kochendes Wasser wird schliesslich der raffinirte Schellack erweicht und dann in Stangen geformt. Das Bleichen des Schellacks wird bewirkt durch Entfärbung seiner heissen, alkoholischen Lösung mittelst Thierkohle oder durch Einwirkung von Chlor oder von unterchlorigsaurem Natrium auf die Lösung desselben in Natronlauge.

Der Schellack wird um so höher geschätzt, je heller er gefärbt und je durchscheinender er ist. Zusätze von Colophonium und von ähnlichen Harzen lassen sich durch Behandlung des Harzpulvers mit Aether erkennen, welcher von reinem Schellack nur etwa 5 Proc. auszieht, Colophonium aber vollständig löst. In Harzgemischen oder Firnissen lässt sich ungebleichter Schellack leicht durch den darin enthaltenen Farbstoff nachweisen. Zu diesem Zweck extrahirt man das zu prüfende Gemisch mit erwärmter Salzsäure und versetzt den filtrirten Auszug mit Ammoniak im Ueberschuss. Der Coccusfarbstoff des Schellacks zeigt sich alsdann durch eine eintretende Violettfärbung an.

Jalapenharz.
Resina Jalapae.

Die Jalapenknollen (von *Ipomoea purga*) enthalten je nach ihrer Qualität 9 bis 18 Proc. Harz, welches durch Extraction mit Alkohol leicht daraus gewonnen werden kann. Auch die Samen von *Pharbitis triloba* und *Ph. Nil* (Convolvulaceae) enthalten (bis zu 8 Proc.) ein Harz, welches in seinen Eigenschaften mit dem Jalapenharz übereinstimmt.

Darstellung. 1 Thl. fein zerschnittener oder grob gepulverter Jalapenknollen werde in einem verschliessbaren Gefäss mit 4 Thln. Alkohol von 90 Proc. übergossen und 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln bei mässiger Wärme digerirt. Nach dem Erkalten werde colirt, der Rückstand ausgepresst und von Neuem mit 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. extrahirt. Von den gemischten und filtrirten Auszügen werde hierauf der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Harz so lange mit heissem Wasser gewaschen, als letzteres noch gefärbt wird, und schliesslich das Harz im Dampfbad unter Umrühren soweit ausgetrocknet, dass es nach dem Erkalten zerreiblich ist.

Die Jalapenknollen können vor dem Zerschneiden auch durch Einweichen in Wasser von Extractivstoffen etc. befreit werden.

Eigenschaften. Das Jalapenharz bildet eine graubraune, leicht zerreibliche, auf dem Bruch glänzende, an den Bruchrändern durchscheinende Masse, welche im wasserfreien Zustand gegen 150° C., im wasserhaltigen schon unter 100° C. schmilzt. Es besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und

einen widerlich-kratzenden Geschmack. Es löst sich leicht in Weingeist, und zwar mit schwach saurer Reaction. Auch von Essigsäure, Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser, langsamer von Salmiakgeist wird es leicht und vollständig gelöst. Die Lösungen des Jalapenharzes in Aetzalkalien können mit Säure übersättigt werden, ohne dass dadurch ein Niederschlag entsteht. In Terpentinöl, Petroleumäther, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff ist das Jalapenharz fast unlöslich. Das Jalapenharz besteht im Wesentlichen aus Convolvulin: $C^{31}H^{50}O^{16}$, dem kleine Mengen von Jalapin: $C^{34}H^{56}O^{16}$, beigemengt sind.

Convolvulin: $C^{31}H^{50}O^{16}$ *) (Rhodeoretin), wird aus dem in heissem Aether unlöslichen Theile des Jalapenharzes durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether dargestellt. Es bildet ein farbloses, durchsichtiges Harz oder zerrieben ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches wasserfrei bei 150° C. schmilzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Petroleumäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In seinem chemischen Verhalten charakterisirt sich das Convolvulin als ein Glycosid (s. dort). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe. Starke Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Kohlensäureanhydrid, Isobuttersäure: $C^4H^8O^2$, Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, und Sebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^4$ (Ipomsäure). In ähnlicher Weise wirkt auch Kaliumpermanganat. Bei längerer Berührung mit $\frac{1}{2}$ Vol. rauchender Salzsäure oder beim Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff zerfällt das Convolvulin in Traubenzucker und Convolvulinol: $C^{13}H^{24}O^3$:

$$C^{31}H^{50}O^{16} + 5H^2O = C^{13}H^{24}O^3 + 3C^6H^{12}O^6.$$

Das Convolvulinol oder die Convolvulinolsäure: $C^{13}H^{24}O^3$, welche auch bei der Einwirkung von Fermenten oder von verdünnten Säuren auf Convolvulin gebildet wird, krystallisirt in weissen, gegen 40° C. schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit Barytwasser wird das Convolvulin gespalten in Traubenzucker, Methyl-Aethylessigsäure (s. S. 395) und in zwei nicht flüchtige Säuren, von denen die eine in Aether unlöslich ist: Convolvulinsäure, die andere in Aether löslich ist: Purginsäure.

Das Jalapenharz findet wegen seiner purgirenden Wirkung arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Jalapenharzes ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (siehe oben), die vollständige Löslichkeit in Alkohol, sowie durch die langsame, aber vollständige Löslichkeit in der fünffachen Menge Salmiakgeist. Auf Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss werde letztere Lösung nicht getrübt: Colophonium, Guajak- und andere Harze —. Die Lösung des Jalapenharzes in Ammoniak wird beschleunigt, wenn man die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche im Dampfbad erwärmt. Beim Erkalten sei die erzielte Lösung dünnflüssig, auch gelatinire sie beim Eindampfen nicht. Der Verdampfungsrückstand löse sich in der zwölffachen Menge Wasser von etwa 60° C. fast vollständig zu einer bräunlichen, sauer reagirenden Flüssigkeit, die nach dem Filtriren, auch durch Zusatz von Essigsäure, nur sehr wenig getrübt wird. An kochendes Wasser gebe das Jalapenharz keinen Farbstoff ab. Von Aether oder Chloroform werde nicht mehr als $\frac{1}{10}$ des Jalapenharzes gelöst. Das Harz der Wurzel von *Ipomoea orizabensis*, der sogenannten Jalapenstengel, welches im Wesentlichen aus Jalapin (siehe unten) besteht, unterscheidet sich von dem

---

*) Nach Spirgatis und Mayer; $C^{32}H^{62}O^{16}$ nach Taverne; $C^{61}H^{108}O^{27}$ nach Kromer; nach Hoehnel ist die Zusammensetzung eine noch andere.

echten Jalapenharz dadurch, dass es in Aether und Chloroform leicht löslich ist. Schwefelkohlenstoff löse von dem echten Jalapenharz nichts auf.

Scammoniumharz, *Resina Scammoniae*, wird aus der Wurzel des in Kleinasien heimischen *Convolvulus Scammonia* in einer ähnlichen Weise gewonnen (etwa 5 Proc.) wie das Jalapenharz aus der Jalapenwurzel. Es bildet eine grünlichbraune, spröde Masse, welche in ätzenden Alkalien, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Das Scammoniumharz besteht im Wesentlichen aus Jalapin: $C^{34}H^{56}O^{16}$*), einem dem Convolvulin sehr ähnlichen, auch in der falschen Jalape (*Ipomoea orizabensis*) enthaltenen Glycoside. Zur Reindarstellung desselben wird die Lösung des Scammoniumharzes in verdünntem Alkohol mit Thierkohle entfärbt, die Lösung nach der Filtration verdunstet und der Verdunstungsrückstand in Aether gelöst, nachdem er zuvor wiederholt mit kochendem Wasser durchgeknetet war. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Jalapin als eine schwach gelbliche, gepulvert: weisse Masse zurück, welche gegen 150° C. schmilzt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Jalapin schon in der Kälte; nach einiger Zeit nimmt die Lösung schön rothe Färbung an. Kochende Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Oxalsäure, Isobuttersäure und Sebacinsäure (s. S. 460). Kaliumpermanganat bildet Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Emulsin wird das Jalapin in Traubenzucker und in die einbasische Jalapinolsäure: $C^{16}H^{30}O^{3}$ (Jalapinol, Orizabol) gespalten:

$$C^{34}H^{56}O^{16} + 5H^{2}O = 3C^{6}H^{12}O^{6} + C^{16}H^{30}O^{3}.$$

Die Jalapinolsäure bildet weisse, blumenkohlartige, bei 62° C. schmelzende Krystalle.

Wird das Jalapin mit Barytwasser gekocht, so wird es gespalten in Traubenzucker, Methyl-Crotonsäure (s. S. 654), Methyl-Aethylessigsäure (s. S. 395) und zwei nicht flüchtige Säuren, von denen die eine in Aether unlöslich ist: Jalapinsäure, die andere in Aether löslich ist.

Das Scammoniumharz dient zu arzneilichen Zwecken. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch die Löslichkeit in Aether und in Aetzalkalien. Aus letzterer Lösung werde durch Zusatz von Säuren im Ueberschuss kein Harz abgeschieden. Schwefelkohlenstoff löse nichts von dem Scammoniumharz auf.

Mit dem Jalapin zeigt das Harz der Wurzel von *Ipomoea Turpethum*, das Turpethin, in der Zusammensetzung sowie in den Eigenschaften grosse Uebereinstimmung. Dasselbe ist jedoch in Aether unlöslich.

Podophyllin.

Podophyllinum, Resina Podophylli.

Als Podophyllin bezeichnet man das Harz der Wurzel von *Podophyllum peltatum*, einer in Nordamerika heimischen Berberidee. Dasselbe wird ähnlich wie das Jalapenharz durch Fällen eines concentrirten alkoholischen Auszugs der zerkleinerten Wurzel mit Wasser gewonnen (Ausbeute 2,5 bis 4 Proc.).

Das Podophyllin bildet ein gelbes Pulver oder eine lockere, leicht zerreibliche, amorphe Masse von gelblicher oder graubrauner Farbe. Bei 100° C. nimmt es allmälig eine dunklere Färbung an, ohne jedoch dabei zu schmelzen. In Wasser ist es nahezu unlöslich; schüttelt man es damit, so resultirt ein

*) Nach Spirgatis und Meyer und nach Poleck.

nahezu farbloses, neutral reagirendes, bitter schmeckendes Filtrat, welches durch Eisenchlorid braun, durch Bleiessig gelb gefärbt wird. In letzterem Falle scheiden sich aus der schwach opalisirenden Flüssigkeit nach einigen Stunden rothgelbe Flocken ab. In Alkohol und in erwärmter Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich; Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen es nur theilweise auf. In Ammoniak (1 : 100) löst sich das Podophyllin zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche sich mit Wasser ohne Trübung verdünnen lässt. Neutralisirt man die ammoniakalische Lösung, so scheiden sich braune Flocken ab. Nach Podwyssotzky ist das Podophyllin ein Gemenge aus Pikropodophyllin, Podophyllotoxin, Podophylloquercetin, harzartige, braune Podophyllinsäure und einem cholesterinartigen Körper.

Das Podophyllin findet wegen seiner abführenden Wirkungen an Stelle von Jalapen- und Scammoniumharz arzneiliche Anwendung.

Das Pikropodophyllin: $C^{23}H^{24}O^9$, in dem Chloroformauszug des Harzes enthalten, bildet seidenartige, bei 227° C. schmelzende Krystalle, welche leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, Terpentinöl und Petroleumäther sind. Das Podophyllotoxin, der Hauptträger der physiologischen Wirkung des Podophyllins, wird aus dem concentrirten Chloroformauszug desselben durch Zusatz der 20fachen Menge Petroleumäther abgeschieden. Dasselbe ist eine amorphe, sauer reagirende Masse, die sich in heissem Wasser, verdünntem Alkohol, Chloroform und Aether, nicht in Petroleumäther löst. Durch Einwirkung von Aetzalkalien zerfällt es in Pikropodophyllin und in krystallinische Pikropodophyllinsäure.

R. Kürsten erhielt das Podophyllotoxin: $C^{20}H^{15}O^6(O.CH^3)^3 + 2H^2O$, durch Auskochen des Chloroformextracts der *Rhizoma Podophylli* mit Benzol in farblosen, bei 94° C. schmelzenden Prismen.

Das Podophylloquercetin krystallisirt in gelben, glänzenden, bei 275 bis 277° C. schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Aetzalkalien lösen, aber unlöslich in Wasser und Chloroform sind. Eisenchlorid färbt dasselbe dunkelgrün; Bleiacetat scheidet aus seinen Lösungen einen orangegelben Niederschlag ab. Vielleicht identisch mit Quercetin (s. dort).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Podophyllins ergiebt sich durch das Aeussere (s. oben), sowie die vollständige Löslichkeit in Alkohol (1 : 10) und in Salmiakgeist (1 : 100). Nach dem Schütteln mit Wasser liefere es ein nahezu ungefärbtes Filtrat.

III. Gummi- oder Schleimharze.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Harz, Pflanzenschleim, geringen Mengen fermentartiger Körper und ätherischem Oel. Dieselben werden gewonnen durch Eintrocknenlassen des freiwillig oder in Folge von Einschnitten aus verschiedenen Pflanzen ausfliessenden Milchsafts. Mit Wasser zusammengerieben, liefern sie eine trübe, milchartige Flüssigkeit, indem das in denselben enthaltene Harz durch den damit gemischten Pflanzenschleim in emulsionsartiger feiner Vertheilung gehalten wird. In Alkohol lösen sie sich nur zum Theil auf; der Pflanzenschleim bleibt ungelöst.

Gereinigte Gummiharze. Zur Reinigung (Entfernung des Gummi) der Gummiharze, z. B. des Ammoniak-Gummiharzes, des Galbanums, der Asa foetida, werden 10 Thle. davon, in möglichst zerkleinertem Zustand, mit

2,5 Thln. Weingeist von 90 Proc. in einem geeigneten Kessel übergossen, durchgeknetet und 24 Stunden lang, gut bedeckt, bei Seite gestellt. Hierauf erwärmt man die Masse auf etwa 40° C., knetet sie durch, bis sie gleichmässig geworden ist, fügt weiter 2,5 Thle. Weingeist zu und reibt alsdann dieselbe mittelst eines Holzpistills oder Spatels durch ein Messingsieb von 1 bis 2 mm Maschenweite. Der auf dem Sieb verbleibende Rückstand wird nochmals mit 2,5 Thln. Weingeist ½ Stunde lang bei mässiger Wärme agitirt und dann von Neuem durch das Sieb gerieben. Die durch das Sieb gegangenen, mit einander gemischten Massen werden durch Eindampfen zunächst bei 50° C., dann bei 80° C. von Weingeist befreit, bis sie beim Erkalten spröde Beschaffenheit zeigen, und schliesslich auf nassem Pergamentpapier in Stangen geformt.

Ammoniak-Gummiharz, *Ammoniacum*, ist der erhärtete Milchsaft der in Persien heimischen Umbellifere *Dorema* oder *Peucedanum Ammoniacum*. Es bildet lose oder mehr oder minder zusammengeklebte Körner oder grössere formlose Massen von bräunlicher, auf dem Bruch weisslicher Farbe. In der Kälte ist es brüchig, jedoch erweicht es schon in der warmen Hand und wird klebrig. Mit der dreifachen Menge Wasser zerrieben, bildet es eine weisse Emulsion. Es besitzt einen eigenartigen Geruch und einen bitteren, scharf aromatischen Geschmack. Das Ammoniak-Gummiharz ist schwefelfrei; es ist ein Gemenge aus etwa 0,5 Proc. ätherischen Oels, 2 bis 3 Proc. Asche, etwa 70 Proc. Harz (in CS^2, Chloroform, Aether, Eisessig löslich), etwa 25 Proc. Pflanzenschleim und Gummi, sowie Wasser in wechselnden Quantitäten. Dasselbe enthält auch Spuren von freier Salicylsäure. Beim Kochen mit Salpetersäure liefert das Ammoniakgummi unter anderem Styphninsäure (siehe S. 939); beim Schmelzen mit Kalihydrat flüchtige Fettsäuren, Oxalsäure, Protocatechusäure und Resorcin (s. S. 938). Bei der trockenen Destillation desselben wird kein Umbelliferon (s. S. 1029) gebildet; bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen aromatische Kohlenwasserstoffe und phenolartige Körper. Eisenchlorid färbt den heiss bereiteten, wässerigen Auszug des Ammoniakgummis roth. Natriumhypochlorit- und Eisenchloridlösung rufen in der alkoholischen Ammoniakharzlösung eine rothviolette, nicht sehr beständige Färbung hervor.

Das Harz des Ammoniak-Gummiharzes ist ein Gemenge eines sauren, in Kalilauge leicht löslichen und eines indifferenten, in Kalilauge wenig löslichen Körpers. Das saure Harz liefert bei der Verseifung mit Kalilauge Buttersäure, Baldriansäure, Salicylsäure und Ammoresinotannol: $C^{18}H^{29}O^{2}.OH$ (H. Luz).

Das Gummi des Ammoniak-Gummiharzes löst sich bis auf etwa 14 Proc. in Wasser auf; der wasserlösliche Theil zeigt Aehnlichkeit mit dem Gummi arabicum, der in Wasser unlösliche Theil löst sich auf Zusatz von etwas Natronlauge.

Prüfung. Mit der dreifachen Menge Salzsäure von 25 Proc. auf 60° C. erwärmt, färbe es die Säure nicht: Galbanum —. Die sonstige Reinheit ergiebt sich durch das Aeussere und den Aschengehalt (nicht über 3 Proc.).

Das Ammoniak-Gummiharz dient zu arzneilichen Zwecken.

Das afrikanische Ammoniakharz, von *Ferula tingitana* stammend, enthält 50 bis 67 Proc. Harz. Bei der trockenen Destillation liefert es Umbelliferon, beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin und eine Säure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird.

Stinkasant, Teufelsdreck, *Asa foetida*, wird aus der Wurzel der in Persien heimischen Umbelliferen *Scorodosma foetidum* s. *Ferula* (*Peucedanum*) *Scorodosma* und *Peucedanum Narthex*, vielleicht auch von anderen Ferulaarten

gewonnen. Derselbe bildet lose oder verklebte Körner oder formlose Massen von röthlicher, brauner oder violetter Farbe. Auf dem frischen Bruch erscheint er weisslich; an der Luft wird er bald rosenroth und schliesslich braun gefärbt. Der Stinkasant besitzt einen widrig knoblauchartigen Geruch und Geschmack. Die quantitative Zusammensetzung des Stinkasants ist je nach dem Alter desselben eine sehr wechselnde. Im Durchschnitt enthält er 4 bis 8 Proc. schwefelhaltigen, ätherischen Oels (s. S. 1148), 50 bis 70 Proc. Harz, 25 bis 40 Proc. Pflanzenschleim und Gummi, geringe Mengen Vanillin, sowie wechselnde Quantitäten von Wasser und von anorganischen Bestandtheilen. Das Harz der *Asa foetida* besteht aus einem Gemisch von Ferulasäure (s. S. 1029) und amorphem Harz. Mit Aetzkali geschmolzen liefert es flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure (s. S. 1009) und Resorcin (s. S. 938). Bei der trockenen Destillation wird eine geringe Menge Umbelliferon (s. S. 1029), sowie Oel von grüner, blauer und violetter Farbe gebildet.

Der Stinkasant dient zu arzneilichen Zwecken, bisweilen auch als Gewürz. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, sowie den Aschengehalt, welcher 16 Proc. nicht übersteigen darf. In siedendem Alkohol löse sich mehr als die Hälfte.

Sagapen, *Sagapenum*, ist das harzige Sekret einer persischen Ferulaart. Das Sagapen bildet ein dunkelbraunes, mit zahlreichen weissgelben Mandeln durchsetztes Harz, welches in dem Geruch an Asa foetida und an Galbanum erinnert. Salzsäure von 25 Proc. nimmt allmälig eine rothviolette Farbe an, wenn sie mit Sagapen einige Zeit in Berührung bleibt oder damit gelinde erwärmt wird. Auch gegen ammoniakhaltiges Wasser verhält es sich ähnlich wie das Galbanum (s. dort). Das Sagapen enthält 6 Proc. eines schwefelhaltigen ätherischen Oels, dessen höher siedende Antheile intensiv blau gefärbt sind; etwa 57 Proc. eines ätherlöslichen Harzes; etwa 23 Proc. Gummi; geringe Mengen von Umbelliferon (s. S. 1029) und etwa 14 Proc. Wasser und sonstige Beimengungen. Das ätherlösliche Sagapenharz lässt sich durch Verseifung zerlegen in etwa 16 Proc. Umbelliferon und 40 Proc. amorphen Sagaresitannols: $C^{24}H^{27}O^{4}.OH$. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxypikrinsäure (s. S. 939) (M. Hohenadel).

Mutterharz, Galbanumharz, *Galbanum*, ist das Gummiharz nordpersischer Ferulaarten, wahrscheinlich von *Ferula* (*Peucedanum*) *galbanifera* und *F. rubricaulis*. Das Galbanum bildet gelbliche oder bräunliche, oft auch etwas grünlich gefärbte, lose oder zusammenklebende, leicht erweichende Körner oder ziemlich gleichartige, braune Massen. Der Bruch der Galbanumkörner ist ein schmutzig weisser, der Geruch ein eigenthümlich balsamischer, der Geschmack ein aromatisch bitterer. Das Galbanumharz besteht aus acht und mehr Procent eines rechtsdrehenden ätherischen Oels von 0,910 bis 0,930 specif. Gewicht, welches viel Cadinen: $C^{15}H^{14}$, neben wenig, zwischen 160 und 170° C. siedendem Terpen: $C^{10}H^{16}$, enthält; 0,25 Proc. Umbelliferon (s. S. 1029); 60 bis 70 Proc. amorphen Harzes; 20 bis 24 Proc. Pflanzenschleim und Gummi, sowie wechselnden Mengen von Wasser und Unreinigkeiten. Aus dem Galbanumharz lassen sich durch Verseifung, namentlich durch anhaltendes Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (3 : 5) etwa 20 Proc. Umbelliferon und etwa 50 Proc. amorphen Galbaresinotannols: $C^{18}H^{29}O^{2}.OH$, gewinnen (A. Conrady). Beim Kochen mit Salpetersäure liefert das Galbanum unter anderem Camphersäure (s. S. 1152), Camphoronsäure (s. S. 1153), Oxypikrinsäure (s. S. 939) und Oxalsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, erzeugt es Resorcin, Oxalsäure und riechende Fettsäuren. Salzsäure vom specif. Gewicht 1,12 nimmt allmälig

schön rothe Farbe an, wenn sie längere Zeit in der Kälte oder bei mässiger Wärme mit Galbanum in Berührung bleibt. Uebergiesst man das Galbanum mit der dreifachen Menge Wasser und fügt einen Tropfen Salmiakgeist zu, so zeigt das Wasser, in Folge Aufnahme von etwas Umbelliferon, eine bläuliche Fluorescenz. Bei der trockenen Destillation liefert das Galbanum etwa 1 Proc. Umbelliferon (s. S. 1029); gleichzeitig geht ein intensiv blau gefärbtes, bei 289° C. siedendes Oel über, welches mit dem blaugefärbten Antheil des Chamillenöls identisch zu sein scheint (s. S. 1137).

Das Galbanumharz findet arzneiliche Anwendung. Der Aschengehalt übersteige 5 Proc. nicht wesentlich.

Weihrauch, *Olibanum*, wird in Arabien und Ostafrika aus dem Stamm von *Boswellia Carteri* (aus der Familie der Burseraceen) durch Einschneiden der Rinde und Erhärtenlassen des ausfliessenden Milchsafts gewonnen. Derselbe bildet gelblichweisse oder röthliche, kugelige oder stalaktitenförmige, aussen bestaubte, zum Theil durchscheinende Körner mit wachsartigem Bruch. Zwischen den Zähnen wird er knetbar. Sein Geruch ist ein eigenthümlich balsamischer, besonders beim Verbrennen, sein Geschmack ein aromatisch bitterer. Der Weihrauch enthält bis 7 Proc. eines linksdrehenden, aus Pinen, Dipenten und Phellandren bestehenden ätherischen Oels von 0,86 bis 0,89 specif. Gewicht bei 15° C.; 50 bis 60 Proc. eines amorphen, sauer reagirenden Harzes: $C^{20}H^{32}O^{4}$; 30 bis 35 Proc. Gummi, etwa 3 Proc. anorganische Stoffe und geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffs. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert der Weihrauch keine Verbindungen der aromatischen Gruppe. Bei der trocknen Destillation entstehen reichliche Mengen von Pinen: $C^{10}H^{16}$.

Der Weihrauch dient besonders zum Räuchern.

Myrrhe, *Myrrha*, ist in besonderen Zellen des Rindenparenchyms von *Balsamea Myrrha* s. *Balsamodendron Myrrha*, einer in Arabien heimischen Burseracee, enthalten. Sie fliesst als gelber Saft freiwillig aus und erhärtet allmälig am Stamm. Die Myrrhe bildet gelbliche, röthliche oder braune, rundliche oder unregelmässige Stücke mit fettglänzender, bisweilen weissgefleckter Bruchfläche. Sie liefert ein gelbes Pulver und mit Wasser angerieben, eine gelbe Emulsion. Ihr Geruch ist ein eigenthümlich balsamischer, ihr Geschmack ein bitterlich kratzender. Beim Kauen klebt sie an den Zähnen. Die Myrrhe enthält 2 bis 6 Proc. eines sauerstoffhaltigen, leicht verharzenden, linksdrehenden, der Hauptmenge nach bei 250 bis 270° C. siedenden ätherischen Oels von 0,990 bis 1,010 specif. Gewicht, dessen Hauptfraction der Formel $C^{10}H^{14}O$ entspricht; etwa 30 Proc. eines in Alkohol, Chloroform und Eisessig vollständig, in Aether und Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslichen Harzes, welches nach O. Köhler zum grössten Theil aus einem amorphen, indifferenten Weichharz: $C^{26}H^{34}O^{5}$, und zum kleineren Theil aus zwei amorphen, zweibasischen Harzsäuren: $C^{13}H^{16}O^{8}$ und $C^{26}H^{32}O^{9}$, besteht; 57 bis 59 Proc. eines wasserlöslichen Gummis: $C^{6}H^{10}O^{5}$; geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffs, sowie einige Procent Wasser, anorganische Bestandtheile und Unreinigkeiten. Die alkoholische Lösung der Myrrhe nimmt auf Zusatz von Salpetersäure eine rothe bis violette Farbe an; die gleiche Farbenreaction tritt ein, wenn man zu dem ätherischen Auszug der Myrrhe etwas Bromdampf eintreten lässt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Myrrhenharz unter anderem Brenzcatechin (s. S. 936) und Protocatechusäure (s. S. 1009).

Die Myrrhe dient zur Herstellung von Mund- und Gurgelwässern. Der Aschengehalt derselben übersteige 3 Proc. nicht wesentlich.

Mit der Myrrhe zeigt das Bdellium, welches ebenfalls von Balsamodendronarten abstammt, eine gewisse Aehnlichkeit. Es besitzt jedoch eine dunklere Farbe, mehr bitteren Geschmack und zeigt obige Farbenreaction nicht.

Opopanax, das Gummiharz von *Opopanax Chironium* oder nach neueren Angaben wahrscheinlich von *Balsamodendron Katal*, einer Burseracee, bildet braungelbe, unregelmässig geformte Stücke oder Thränen, in welche stellenweise hellere Gummikörner eingestreut sind. Dasselbe besitzt einen eigenartig-angenehmen Geruch und einen scharf brennenden, etwas bitteren Geschmack. Der Opopanax enthält 6 bis 8 Proc. eines ätherischen Oels von 0,86 bis 0,91 specif. Gewicht, zwischen 200 und 300° C. siedend; etwa 20 Proc. Harz; etwa 70 Proc. Gummi, Pflanzenreste etc.; 2 bis 4 Proc. Wasser und geringe Mengen eines Bitterstoffs. Das Opopanaxharz lässt sich durch successive Behandlung mit Aether, Ammoniak und Alkohol in drei amorphe Harze: α-Panax-Resen: $C^{32}H^{54}O^4$, β-Panax-Resen: $C^{32}H^{52}O^5$, und Pana-Resinotannol: $C^{34}H^{60}O^8$, zerlegen. Bei der trocknen Destillation liefert der Opopanax kein Umbelliferon. Gespannte Wasserdämpfe erzeugen aus dem auf 100° C. erhitzten Opopanax Chironol: $C^{28}H^{47}.OH$. Letzteres bildet farblose, geruchlose, sublimirbare, bei 176° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz (A. Baur).

Euphorbiumharz, *Euphorbium*, ist der erhärtete Milchsaft von *Euphorbia resinifera*, einer in Marokko heimischen Euphorbiacee. Es bildet unregelmässige, meist mit 2 bis 3 Löchern versehene, leicht zerreibliche, gelbliche, undurchsichtige, geruchlose Massen, welche mit den zweistacheligen Blattpolstern, Blüthenhüllen, Früchten etc. vermischt sind. Das Euphorbium ist giftig; sein Staub übt gefährlich reizende Wirkungen aus und bewirkt heftiges Niesen. Mit Wasser liefert es keine Emulsion. Die Zusammensetzung des Euphorbiums ist eine wechselnde. Sorgfältig ausgelesene Stücke enthalten nach Flückiger etwa 38 Proc. amorphen, in kaltem Alkohol leicht löslichen Harzes, des Trägers des scharfen Geschmacks, etwa 22 Proc. Euphorbon: $C^{15}H^{24}O$, 18 Proc. Gummi, 12 Proc. Aepfelsäure und äpfelsaure Salze, etwas kautschukartige Substanz und etwa 10 Proc. anorganische Stoffe. Aetherisches Oel ist in dem Euphorbium nicht enthalten. Nach G. Henke enthält das reine Euphorbium, nach Abrechnung der mechanischen Verunreinigungen (etwa 50 Proc.), 34,6 Proc. Euphorbon, 26,95 Proc. ätherlösliches Harz, 14,25 Proc. ätherunlösliches Harz, 1,1 Proc. Kautschuk, 1,5 Proc. Aepfelsäure, 8,1 Proc. durch Alkohol fällbares Gummi und Salz, 12,3 Proc. durch Alkohol nicht fällbares Gummi und Salz, und 1,2 Proc. in Ammoniak lösliche Salze und organische Substanzen. Das Euphorbon: $C^{15}H^{24}O$ (nach Henke $C^{30}H^{26}O$), ist der in Wasser und in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Euphorbiums, welcher letzterem am besten durch Petroleumäther entzogen wird. Es krystallisirt in farblosen, geschmacklosen, bei 116 bis 119° C. (nach Henke 67 bis 68° C.) schmelzenden Nadeln. Bei der trockenen Destillation liefert das Euphorbium kein Umbelliferon; auch scheinen schmelzende Aetzalkalien ohne Einwirkung darauf zu sein.

Das Euphorbium findet besonders in der Veterinärpraxis Verwendung.

Gummigutt, Gutti, *Gummi-Gutti*, *Gummi Cambogia*, wird aus *Garcinia Morella*, einem in Cambogia, Siam und Cochinchina heimischen Baum, durch Verwunden des Stammes und Auffangen des ausfliessenden gelben Safts in Bambusröhren gewonnen. Es bildet 2 bis 6 cm dicke, walzenförmige oder form-

lose, spröde Stücke von grünlichgelber Farbe und flachmuscheligem, wachsglänzendem, braungelbem Bruch. Mit 2 Thln. Wasser verrieben, liefert es eine schön gelbe, brennend schmeckende Emulsion, welche sich auf Zusatz von 1 Thl. Salmiakgeist oder Kalilauge in eine klare rothbraune Flüssigkeit verwandelt. In letzterer Lösung rufen Baryum-, Blei-, Kupfer-, Silber- und Zinnoxydulsalze Fällungen hervor. Das Gummigutt enthält 60 bis 80 Proc. eines sauren Harzes, Cambogiasäure, 15 bis 25 Proc. Gummi und wechselnde Mengen Wasser und anorganischer Stoffe. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Cambogiasäure Phloroglucin (s. S. 950), Brenzweinsäure (s. S. 458), Isouvitinsäure (s. S. 987), Essigsäure und andere Fettsäuren.

Das Gummigutt dient als gelbe Wasserfarbe, seltener als Purgirmittel.

IV. Fossile Harze.

Als fossile Harze oder Erdharze bezeichnet man eine Anzahl harzartiger, im Erdboden vorkommender Stoffe, welche zum Theil als Harze vorweltlicher Pflanzen, zum Theil als Verharzungsproducte des Erdöls zu betrachten sind.

Bernstein.

Syn.: Agtstein, gelbe Ambra, Succinit, *Succinum*.

Der Bernstein ist das Harz vorweltlicher Coniferen, besonders von *Pityoxylon succiniferum* s. *Pinites succinifera*. Derselbe bildete ursprünglich vermuthlich ein dem Fichtenharz ähnliches Harz, welches vermöge seiner weichen Beschaffenheit die in dem Bernstein häufig vorkommenden Insecten, Pflanzen und Pflanzentheile einschloss und erst im Laufe der Jahrhunderte durch die Berührung mit dem Wasser seine gegenwärtige Form und Eigenschaften annahm. Dieses fossile Harz findet sich in grösseren oder kleineren, rundlichen oder stumpfeckigen Stücken mit rauher Oberfläche besonders an den Küsten der Ostsee (namentlich an der preussischen Küste von Danzig bis Memel), seltener an der Küste Englands, Siciliens, Syriens und Afrikas, sowie in einigen Braunkohlenlagern. Die Gewinnung des Bernsteins geschieht durch Gräberei in den Strandbergen, durch Schöpfen und Fischen am Strande, durch Baggern und durch Tauchen im Meer, sowie auf rein bergmännische Weise. Die Farbe des Bernsteins ist weisslichgelb, gelb, grünlich, röthlich bis braun. Zum Theil ist er vollkommen durchsichtig, zum Theil nur durchscheinend. Sein Bruch ist muschelig, opalartig bis glasglänzend. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,05 und 1,10; seine Härte stimmt mit der des Steinsalzes und Gypses überein. Mit Wollenzeug gerieben, wird er negativ elektrisch. Sein Werth schwankt je nach der Grösse, der Farbe, der Reinheit und Durchsichtigkeit der Stücke. Die besseren Stücke dienen zur Herstellung von Perlen, sowie von Schmuck- und Luxusgegenständen; die wegen ihrer Kleinheit oder Unreinigkeit zur künstlerischen Verarbeitung ungeeigneten Stücke, sowie die Abfälle finden zu pharmaceutischen Zwecken, zum Räuchern und zur Darstellung von Bernsteinsäure und Bernsteincolophonium (s. S. 449) Verwendung.

In Wasser ist der Bernstein unlöslich; auch Alkohol, Aether, Chloroform und Terpentinöl lösen in der Wärme nur $^1/_5$ bis $^1/_4$ davon auf. Der Bernstein enthält etwa 70 Proc. eines in Alkohol und Aether unlöslichen Harzes: Bernsteinbitumen oder Succinin, ferner wechselnde Mengen eines in

Alkohol und Aether leicht löslichen und eines darin schwer löslichen Harzes, sowie geringe Mengen freier Bernsteinsäure und flüchtigen Oels*). Die Menge der Aschenbestandtheile beträgt nur etwa $\frac{1}{5}$ Proc. Die Zusammensetzung des weissen Bernsteins entspricht annähernd der Formel $C^{10}H^{16}O$. Beim Kochen mit Salpetersäure wird der Bernstein zersetzt; es bildet sich eine kleine Menge eines mit dem Laurineencampher in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften übereinstimmenden Camphers; beim Eindampfen der hierbei resultirenden Lösung werden 8 bis 8,5 Proc. Bernsteinsäure erhalten. Die gleiche Menge Bernsteinsäure wird dem Bernsteinpulver auch durch längeres Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entzogen. Beim Erhitzen entwickelt der Bernstein einen eigenthümlich gewürzhaften Geruch; er erweicht zunächst, bläht sich auf und schmilzt unter Zersetzung bei 280 bis 290° C. Bei der trockenen Destillation des Bernsteins bilden sich Wasser, Bernsteinsäure, Bernsteinöl (siehe S. 449), eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren und Bernsteincampher: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1159), während etwa 70 Proc. geschmolzenen Bernsteins oder Bernsteincolophoniums in Gestalt eines schwarzen, glänzenden, in Terpentinöl und Leinöl löslichen Harzes als Rückstand verbleiben. In Folge eines geringen Schwefelgehalts (0,2 bis 0,5 Proc.) entwickelt der Bernstein bei der trockenen Destillation etwas Schwefelwasserstoff.

Prüfung. Der Bernstein kann unter Umständen mit dem Copal, der ihm bisweilen täuschend ähnlich sieht, verwechselt werden. Er unterscheidet sich von letzterem Harz durch das Auftreten des eigenthümlichen Bernsteingeruchs beim stärkeren Reiben, sowie durch die Entwickelung der gewürzhaft riechenden Dämpfe beim Erhitzen oder Anzünden. Wird der Bernstein in einem Reagensglas stark erhitzt, so lässt sich meist in dem Dampf durch Bleipapier die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachweisen. Der Schmelzpunkt der meisten Copalsorten, ebenso der meisten anderen Harze, liegt wesentlich niedriger als der des Bernsteins. Das sicherste Erkennungszeichen des Bernsteins ist der Nachweis der in demselben enthaltenen Bernsteinsäure, da letztere in anderen Harzen überhaupt nicht vorkommt. Zu diesem Zweck unterwerfe man den zu prüfenden Bernstein der trockenen Destillation und scheide aus dem Destillat die Bernsteinsäure ab, wie S. 449 erörtert, oder man digerire den fein gepulverten Bernstein mit Natronlauge, übersättige den filtrirten Auszug mit

*) Nach O. Helm enthält der preussische Bernstein 17 bis 22 Proc. eines in Alkohol löslichen, bei 105° C. schmelzenden Harzes; 5 bis 6 Proc. eines in Alkohol unlöslichen, aber in Aether löslichen, bei 145° C. schmelzenden Harzes; 7 bis 9 Proc. in Alkohol und Aether unlöslichen, jedoch in alkoholischer Kalilauge löslichen, bei 175° C. schmelzenden Harzes; 44 bis 60 Proc. Bernsteinbitumen, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, und 3,2 bis 8,2 Bernsteinsäure.

Nach E. Aweng enthält der Bernstein 30 Proc. alkohollösliche Bestandtheile, nämlich 2 Proc. Borneoläther der Succinoabietinsäure und 28 Proc. freier Succinoabietinsäure: $C^{80}H^{120}O^{5}$, welche durch trockenes Chlorwasserstoffgas aus dieser alkoholischen Lösung als schwach gelbliches, bei 148° C. schmelzendes, krystallinisches Pulver erhalten wird. Die Succinoabietinsäure ist zweibasisch. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird dieselbe zerlegt in einen zweiatomigen Alkohol, das in Alkohol leicht lösliche, krystallinische, bei 124° C. schmelzende Succinoabietol: $C^{40}H^{60}O^{2}$, und die amorphe, einbasische Succinosylvinsäure: $C^{24}H^{36}O^{2}$. Das in Alkohol unlösliche Succinin (70 Proc.) ist ein Bernsteinsäureäther des Succinoresinols. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lassen sich daraus 7,8 Proc. Bernsteinsäure und ein amorpher, nur in Aether-Alkohol (2:1) löslicher Harzalkohol, das Succinoresinol: $(C^{12}H^{20}O)^{n}$, isoliren.

Salzsäure, verdampfe die geklärte Flüssigkeit zur Trockne und extrahire den Verdampfungsrückstand mit Alkohol. Ueber die Erkennung der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden Bernsteinsäure siehe S. 451, vergleiche auch unten.

Um Bernstein im Bernsteinlack, einer Auflösung von Bernstein oder Bernsteincolophonium in Firniss und Terpentin, nachzuweisen und denselben hierdurch zu identificiren, übergiesst man 20 ccm davon in einer 300 ccm fassenden Kochflasche mit 50 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht und erwärmt gelinde. Die bald eintretende heftige Reaction ist durch Abkühlen zu mässigen, dann aber das Erwärmen und Wiederabkühlen fortzusetzen, bis sich die Harze des Lacks als zähe, fadenziehende Masse abgeschieden haben. Hierauf wird die Salpetersäure, welche jetzt die Bernsteinsäure des Lacks enthält, abgegossen, die Harze mit Wasser abgespült, die Mischung filtrirt und unter öfterem Wasserzusatz verdampft. Der verbleibende Syrup wird dann in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit der 10fachen Menge Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure gestellt. Die nach 12 bis 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden gepresst, nöthigenfalls aus Wasser umkrystallisirt und schliesslich durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften mit Bernsteinsäure identificirt. Ein Bernsteinlack, der nur aus Bernsteincolophonium bereitet ist, wird nur sehr geringe Mengen, unter Umständen gar keine Bernsteinsäure liefern (W. Sonne).

Dem Bernstein verwandt ist der Gedanit, der jedoch keine Bernsteinsäure enthält. Die als Glessit, Kranzit, Stautienit, Beckerit, Allingit bezeichneten, bernsteinsäurefreien, fossilen Harze, welche schon äusserlich von dem Bernstein verschieden sind, stammen von anderen Pflanzen ab, als letzterer.

Asphalt. Als Asphalt, Erdpech, Judenpech, Bergtheer bezeichnet man ein Erdharz, welches vermuthlich durch Verharzung von Erdöl entstanden ist. Der Asphalt kommt nur selten im reinen Zustand vor, häufiger findet er sich als ein Gemengtheil verschiedenartiger Gesteine. Als Fundstätten des eigentlichen Asphalts sind bekannt das Todte Meer, der Asphaltsee auf Trinidad, ein Ort in der Nähe von Havanna und Coxitambo in Peru. In Europa kommt der eigentliche Asphalt kaum vor, wohl aber finden sich an vielen Orten Harze, welche zu demselben in naher Beziehung stehen — Bergtheer —. Derartige, dem Asphalt ähnliche Harze, bezüglich harzführende Gesteine (Asphaltsteine) kommen z. B. vor in Pechelbronn und Lobsann im Elsass, bei Parc und Seyssel an der Rhone, in Traversthale im Canton Neuenburg und an verschiedenen Orten Braunschweigs, Hannovers und Holsteins. Aus den asphaltführenden Gesteinen wird der Asphalt durch Auskochen mit Wasser und Abschöpfen der an die Oberfläche emporsteigenden harzigen oder öligen Massen gewonnen. Der am Todten Meer etc. vorkommende Asphalt wird seiner Reinheit wegen ohne Weiteres als solcher in den Handel gebracht. Der Trinidadasphalt (Trinidaderde) enthält nur etwa 45 Proc. Bitumen, 25 Proc. Wasser und 30 Proc. erdige (mineralische) Bestandtheile.

Der reine Asphalt bildet formlose, braunschwarze bis pechschwarze, dichte, spröde, fast geruch- und geschmacklose Massen mit muscheligem, fettglänzendem Bruch. In Wasser ist derselbe unlöslich, auch Alkohol, Aether und Aetzlauge vermögen ihn nur theilweise zu lösen. In Petroleumbenzin und in Terpentinöl ist er vollständig löslich. Schon bei gelinder Wärme wird der Asphalt zähe, gegen 100° C. erweicht er und liefert alsdann bei weiterem vorsichtigen Erhitzen Wasser und etwas flüchtiges Oel — Petrolen — als Destillationsproducte. Bei stärkerer Erhitzung tritt eine Zersetzung der nicht flüchtigen

Bestandtheile, des sogenannten Asphaltens, ein, indem unter Zurücklassung einer porösen Kohle ein theerartig riechendes, im Wesentlichen aus Terpenen bestehendes Oel — *Oleum Asphalti* — überdestillirt. Angezündet, verbrennt der Asphalt mit leuchtender Flamme unter Entwickelung eines bituminösen Geruchs. Die Zusammensetzung des Asphalts der verschiedenen Fundorte ist eine sehr verschiedene; während einzelne Sorten nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen, enthalten andere noch wechselnde Mengen von Sauerstoff.

Der Asphalt dient zur Herstellung von Lacken und Firnissen, zur Imprägnirung von Dachpappe, sowie zur Herstellung von Asphaltpflaster. Zu letzterem Zwecke dienen ausser Trinidadasphalt bisweilen auch die pechartigen Destillationsrückstände des Steinkohlentheers und auch des Braunkohlentheers — künstlicher Asphalt —, welche in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem natürlichen Asphalt sehr ähnlich sind. Diese künstlichen Asphalte sind jedoch weniger hart und elastisch und in Folge dessen auch speciell bei der Verwendung zur Herstellung von Asphaltpflaster weniger dauerhaft, als die naturellen Asphalte.

Bei der Herstellung des Asphaltpflasters bringt man entweder fein gemahlenen Asphaltstein direct auf eine trockene Betonschicht und stampft ihn mit heissen Schlägern oder Walzen fest: Stampfasphalt —, oder man schmilzt Asphaltmastix (ein durch Zusammenschmelzen von ausgeschmolzenem Erdbitumen mit gemahlenem Asphaltstein hergestelltes Gemisch) mit Kies zusammen und trägt den flüssigen Brei auf: Gussasphalt.

Zu den fossilen Harzen zählt ferner eine Anzahl harzartiger Körper, welche bisweilen in Braunkohlen-, Steinkohlen- und Torflagern, sowie in bituminösen Schiefern und fossilen Hölzern vorkommen, z. B. der Retinit, der Retinasphalt, der Ixolyt, das Hartin, der Ambrit, das Pyroretin, das Xyloretin, der Helenit und andere. Ueber die chemische Natur letzterer Erdharze ist jedoch bisher wenig oder gar nichts bekannt. Der Siegburgit ist ein fossiler Storax.

G. Harzhaltige Pflanzensäfte.

Als harzhaltige Pflanzensäfte mögen im Nachstehenden einige arzneilich angewendete Stoffe eine Besprechung finden, welche durch Eindickung von Säften, die theils freiwillig, theils unfreiwillig aus Pflanzen fliessen, gewonnen werden. Dieselben sind zu betrachten als Gemenge von Harzen mit in Wasser löslichen Substanzen, wie z. B. Extractivstoffen, Bitterstoffen, Gerbsäuren etc.

Aloë.

Die Aloë ist der freiwillig oder bei künstlicher Wärme eingedickte Saft der Blätter verschiedener Species der der Familie der Liliaceen angehörenden Gattung Aloë, welche besonders im Gebiet des Rothen Meers, an der Süd- und Ostküste Afrikas heimisch ist und in Ost- und Westindien cultivirt wird. Das Aussehen der Aloë ist je nach der Pflanzenspecies und der Art der Ge-

winnung ein sehr verschiedenes. Je nachdem das Eindicken des Aloësafts rasch oder langsam geschieht, erscheint die resultirende Aloë als undurchsichtige, etwas krystallinische oder als durchscheinende, amorphe Masse. Beide Sorten stimmen jedoch in dem eigenthümlich aromatischen Geruch, in dem intensiv bitteren Geschmack, in ihrer stark abführenden Wirkung, sowie auch im Wesentlichen in ihren Bestandtheilen überein. In Deutschland und in den benachbarten Ländern ist vorzugsweise die durchscheinende, von *Aloë ferox*, *A. africana*, *A. vulgaris*, *A. spicata*, *A. lingua* und anderen Aloëarten des Caplands abstammende *Aloë lucida* im arzneilichen Gebrauch. Dieselbe bildet eine dunkelbraune, leicht in grossmuschelige, glasglänzende Stücke und in durchsichtige, scharfkantige, röthliche bis hellbraune Splitterchen zerbrechende Masse. Sie besitzt einen eigenthümlichen, safranartigen Geruch und einen intensiv bitteren Geschmack. Völlig ausgetrocknet, liefert sie ein gelbes, bei 100° C. nicht zusammenfliessendes Pulver. Wasserhaltige Aloë erweicht bei der Wärme des Wasserbads, und zwar um so mehr, je grösser ihr Wassergehalt ist. Die Aloë löst sich in der doppelten Menge kochenden Wassers zu einer klaren, braunschwarzen Flüssigkeit auf, aus welcher sich jedoch in der Kälte oder bei weiterer Verdünnung mit Wasser das gelöste Harz wieder abscheidet. In der fünffachen Menge Alkohol löst sie sich vollkommen klar in der Kälte auf, wogegen sie in Chloroform vollständig, in Aether, Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich ist. Von Aetzammoniak, sowie von Natronlauge wird die Aloë klar gelöst. Die Aloë enthält Spuren von ätherischem Oel; krystallisirbares Aloïn (s. dort); in Wasser lösliches, amorphes, nicht näher bekanntes Aloëbitter oder Aloëtin (50 bis 60 Proc.); in Wasser unlösliches, nicht bitter schmeckendes Aloëharz (25 bis 30 Proc.), sowie kleine Mengen von Wasser, Eiweissstoffen und anorganischen Salzen. Die wässerige Lösung der Aloë besitzt schwach saure Reaction; verdünnte Schwefelsäure verursacht darin eine Trübung, Gerbsäure und Bleiacetat eine graugelbe Fällung. Durch Aetzalkalien wird die wässerige Aloëlösung dunkelbraun, durch Eisenchlorid schwarz gefärbt.

Durch anhaltendes Kochen der Aloë mit verdünnter Schwefelsäure (100 Thle. Aloë, 200 Thle. Wasser, 16 Thle. concentrirter Schwefelsäure) wird Paracumarsäure (siehe S. 1028), durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure werden Aloëtinsäure: $C^{14}H^4(NO^2)^4O^2 + H^2O$, Chrysamminsäure (siehe S. 1056), Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Die Aloëtinsäure, Tetranitroanthrachinon, bildet ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, welches wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Aetzalkalien lösen sie mit rother, Aetzammoniak mit violetter Farbe. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Aloë entstehen unter Entwickelung von Wasserstoff Orcin (siehe S. 943), Paraoxybenzoësäure (siehe S. 1004), Oxalsäure, flüchtige Fettsäuren, sowie die bei 115° C. schmelzende, in in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirende Alorcinsäure: $C^6H^2(CH^3)^2(OH)CO.OH + H^2O$. Wird Aloë mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so geht eine ölige Flüssigkeit — Aloisol — über, welche aus einem Gemenge von Xylenol: $C^6H^3(CH^3)^2.OH$, Aceton und Kohlenwasserstoffen besteht. Sättigt man einen wässerigen Aloëauszug mit Chlor, so entsteht neben anderen Producten auch Tetrachlorchinon: $C^6Cl^4O^2$ (Chloranil). Brom ruft selbst in sehr stark verdünnter wässeriger Aloëlösung noch eine gelbe Trübung oder Fällung hervor.

Wird eine wässerige, fast bis zur Farblosigkeit verdünnte Aloëlösung mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt, so tritt eine gelbe Färbung ein, die nach Zusatz von etwas Chlornatrium und darauf folgendem gelindem Er-

wärmen in Roth übergeht (Klunge). Officinelles Aloëextract liefert diese Reaction nicht; auch zum Nachweis der Aloë in Gemischen, zusammengesetzten Tincturen etc. ist diese Reaction unzuverlässig.

Die Aloë dient als Abführmittel, sowie zur Herstellung von wässerigem Aloëextract, von Aloëtinctur, von bitteren Elixiren etc.

Zum Nachweis der Aloë in Elixiren, Liqueuren etc. schüttelt man eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Aether oder besser Benzol tüchtig durch und fügt alsdann zu dem klar abgegossenen, gelblich gefärbten Auszug einige Tropfen concentrirten Salmiakgeistes. Erwärmt man hierauf unter leichtem Schütteln letztere Flüssigkeit, so färbt sich das Ammoniak bei Gegenwart von Aloë schön violettroth. Auf Zusatz einer Säure verschwindet die rothe Färbung, um jedoch nach der Abstumpfung durch ein Alkali wieder zu erscheinen. Nach Bornträger kann mittelst dieser Reaction Aloë noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 nach kräftigem, etwa 5 Minuten währendem Schütteln mit Benzol nachgewiesen werden. Die Gegenwart anderer Bitter- und Farbstoffe in der zu untersuchenden Flüssigkeit, ausgenommen *Senna*, *Frangula*, *Rheum* und *Spina cervina*, die sich ähnlich der Aloë verhalten, beeinträchtigt diese Reaction nicht (vergleiche Bitterstoffe).

Kino. Das Kino ist der ohne Anwendung von künstlicher Wärme eingetrocknete Saft von *Pterocarpus Marsupium*, eines in Indien, besonders an der Malabarküste und auf Ceylon wachsenden Baums aus der Familie der Leguminosen. Dasselbe bildet kleine, scharfkantige, leicht zerreibliche, glänzende, dunkelbraune bis schwarze Bruchstücke, die an den Kanten mit rubinrother Farbe durchscheinend sind. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, von kochendem Wasser und von Alkohol wird es dagegen vollständig gelöst zu einer dunkelrothen, sauer reagirenden, sehr herbe und adstringirend schmeckenden Flüssigkeit. Die Lösungen des Kino gelatiniren häufig bei längerer Aufbewahrung. Die wässerige Kinolösung wird durch die Salze der Schwermetalle, durch Chromate und auch durch Mineralsäuren gefällt. Das Kino enthält als Hauptbestandtheil (75 bis 80 Proc.) rothbraune, amorphe Kinogerbsäure, welche durch verdünnte Mineralsäuren aus der wässerigen Kinolösung abgeschieden, und durch Eisenchlorid dunkelgrün gefällt wird. Durch längeres Kochen mit Mineralsäuren wird sie in Traubenzucker und unlösliches, nicht näher bekanntes Kinoroth gespalten. Ausser Kinogerbsäure enthält das Kino etwas Kinoroth, ferner geringe Mengen von Brenzcatechin (s. S. 936), von Kinoïn: $C^{14}H^{12}O^{6}$ (1,5 Proc.), von Wasser, von Extractivstoffen und von anorganischen Salzen. Das Kinoïn bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, deren Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in Chlormethyl, Brenzcatechin und Gallussäure gespalten, so dass es seiner Constitution nach vielleicht als Gallussäure-Brenzcatechin-Methyläther aufzufassen ist. Bei 130° C. verwandelt sich das Kinoïn unter Wasserabspaltung in eine amorphe, rothe, vielleicht mit dem Kinoroth identische Masse $C^{28}H^{22}O^{4}$. Mit Aetzkali geschmolzen, liefert das Kino etwa 9 Proc. Phloroglucin (s. S. 950).

Das Kino findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Catechu, *Terra japonica*. Das Catechu wird in Ostindien, besonders Pegu, durch Auskochen des Kernholzes von *Acacia Catechu*, seltener von *Acacia Suma*, und Eindampfen des auf diese Weise erzielten wässerigen Extracts gewonnen. Das Catechu von Pegu bildet eine undurchsichtige, an der Oberfläche spröde, im Innern bisweilen noch weiche Masse, die häufig mit Blattstücken

durchsetzt ist. Vollständig ausgetrocknet, zeigt es einen glänzenden, muscheligen, schwarzbraunen Bruch. In kaltem Wasser ist das Catechu nur zum Theil löslich; es liefert einen weisslichen, krystallinischen Bodensatz (Catechin) und eine dunkelbraune Lösung (Catechugerbsäure). In kochendem Wasser und in Alkohol ist es, abgesehen von beigemengten Unreinigkeiten, vollständig löslich. Das Catechu enthält als Hauptbestandtheile Catechugerbsäure (etwa 50 Proc.) und Catechin: $C^{21}H^{20}O^{9} + 5H^{2}O$; ausser wechselnden Mengen von Wasser, Extractivstoffen und anorganischen Salzen enthält es ferner eine geringe Quantität von Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$, und von sogenanntem Catechuroth. Bei der trockenen Destillation liefert das Catechu Brenzcatechin (siehe S. 936), beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin (s. S. 950) und Protocatechusäure (s. S. 1009).

Die Catechugerbsäure, der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil des Catechu, bildet eine röthliche, amorphe, stark adstringirend schmeckende Masse, welche leicht in kaltem Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Sie scheint aus dem Catechin durch Abspaltung von Wasser (bei 160 bis 170° C.) gebildet zu werden. Bei längerem Kochen bei Luftzutritt wird die wässerige Lösung der Catechusäure unter Abscheidung braunrother, amorpher Massen zersetzt. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren erleidet sie eine ähnliche Zersetzung, und zwar, wie es scheint, unter gleichzeitiger Bildung von Traubenzucker. Die Catechugerbsäure fällt Alkaloide, Eiweiss- und Leimlösung und verbindet sich mit der thierischen Haut zu einer lederartigen Masse. In ihrer wässerigen Lösung bewirkt neutrales Eisenchlorid eine schmutzig grüne, ein Gemisch aus Eisenchlorid und Natriumacetat eine graublaue, Kupferacetat eine gelbbraune, Zinkacetat eine gelblichweisse, Kaliumdichromat eine rothbraune Fällung. Quecksilberoxydul-, Gold-, Silber- und Platinsalze werden durch Catechugerbsäure reducirt. In Säuren ist die Catechugerbsäure unlöslich, daher kann dieselbe hierdurch, namentlich durch Mineralsäuren, aus ihren Lösungen gefällt werden.

Catechin nach Gautier: $C^{21}H^{20}O^{9} + 5H^{2}O$, nach Hlasiwetz und Etti: $C^{19}H^{18}O^{8} + 4H^{2}O$ (Catechinsäure, Catechusäure), der in kaltem Wasser schwer lösliche Bestandtheil des Catechu, ist auch im Gambir, in dem Holz von *Swietenia Mahagoni* und von *Anacardium occidentale*, vielleicht auch im Waldmeister enthalten. Dasselbe wird dargestellt durch wiederholte Umkrystallisation des in Wasser schwer löslichen Theils des Catechus aus kochendem Alkohol oder aus Essigäther, unter Anwendung von Thierkohle. Das Catechin bildet weisse, seidenglänzende, adstringirend schmeckende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 1100 bis 1200), leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Wasserfrei schmilzt es bei 160 bis 165° C. Im feuchten Zustand, besonders bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, wird es leicht unter Färbung oxydirt. Eine Lösung des Catechins in Kalilauge färbt sich daher in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff allmälig schwarz, seine Lösung in Alkalicarbonat allmälig roth. Oxydhaltige Eisenvitriollösung färbt die wässerige Lösung des Catechins blaugrün bis blauschwarz, Eisenoxydsalzlösung intensiv grün. Leimlösung und Alkaloidlösungen werden durch Catechin nicht gefällt, dagegen reducirt es Quecksilberoxydul-, Silber-, Gold- und Platinsalze. Obschon die wässerige Lösung des Catechins schwach sauer reagirt, bildet es mit Basen doch keine constanten Verbindungen. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzcatechin (siehe S. 936), beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin (siehe S. 950) und Protocatechusäure (siehe S. 1009).

Das Catechu findet in der Färberei und Gerberei, seltener zu arzneilichen Zwecken, Verwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Catechu ergiebt sich durch das Aeussere, den möglichst geringen Wasser- und Aschengehalt (letzterer übersteige 1 Proc. nicht wesentlich), sowie die nahezu vollständige Löslichkeit in kochendem Wasser und in Alkohol.

Dem Catechu sehr ähnlich ist das Gambir oder das Gambir-Catechu, welches in Hinterindien und auf den Sundainseln durch Auskochen der Blätter und der jungen Triebe von *Uncaria Gambir* gewonnen wird. Dasselbe besteht, abgesehen von Unreinigkeiten, fast ganz aus Catechin. Nach Gautier ist das Catechin des Gambir ein Gemenge von drei krystallisirbaren Stoffen.

Lactucarium. Als Lactucarium wird der eingetrocknete Milchsaft mehrerer Lactucaarten arzneilich angewendet. Das deutsche Lactucarium, *Lactucarium germanicum*, wird aus *Lactuca virosa*, das französische Lactucarium, *Lactucarium gallicum*, aus *Lactuca sativa* gewonnen. Das deutsche Lactucarium bildet schwer zerreibliche, unregelmässige, gelblichbraune, narkotisch riechende, kratzend bitter schmeckende Stücke, welche auf dem Bruch schmutzig weiss und wachsglänzend erscheinen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nur theilweise löslich. In der Wärme erweicht es, ohne jedoch zu schmelzen. Das Lactucarium enthält etwa 8 Proc. anorganische Stoffe, bis 1 Proc. freie Oxalsäure, geringe Mengen von Mannit (2 Proc.), Asparagin, Lactucasäure (?), Lactucin: $C^{11}H^{14}O^4$, Eiweiss, Harzen und Lactucopikrin (?). Die Hauptmenge (bis zu 66 Proc.) des Lactucariums macht das Lactucon oder Lactucerin aus.

Das Lactucin: $C^{11}H^{14}O^4$, welches neben dem wenig bekannten, bitter schmeckenden, amorphen Lactucopikrin und der ebenso wenig charakterisirten Lactucasäure (vielleicht nur ein Gemisch von Lactucin mit Bernsteinsäure oder Oxalsäure) sich in dem heissen wässerigen Auszug des Lactucariums befindet, krystallisirt in glänzenden, neutral reagirenden, bitter schmeckenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen.

Das Lactucon oder Lactucerin wird dem Lactucarium am besten durch Petroleumäther entzogen. Nach wiederholter Umkrystallisation aus kochendem Alkohol bildet es ein weisses, krystallinisches, geruch- und geschmackloses, gegen 200° C. schmelzendes, indifferentes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether ist. Nach Kassner kommt dem Lactucon die Formel $C^{28}H^{44}O^2$ zu und wird es durch Schmelzen mit Kalihydrat in Lactucol oder Lactucerylalkohol: $C^{13}H^{19}.OH$ (Schmelzp. 160 bis 162° C.), und Essigsäure gespalten:

$$C^{28}H^{44}O^2 + 2H^2O = 2C^{13}H^{19}.OH + C^2H^4O^2 + 4H.$$

Nach Hesse ist das Lactucon kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier isomerer zusammengesetzter Aether: $C^{40}H^{64}O^4$ oder $C^{36}H^{58}O^2(C^2H^3O)^2$, die durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure und in α-Lactucerol: $C^{36}H^{60}O^2 + 2H^2O$, sowie in β-Lactucerol: $C^{36}H^{60}O^2 + 2H^2O$, gespalten werden. Das α-Lactucerol bildet farblose, glänzende, bei 179° C. schmelzende Nadeln, die leicht in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Das β-Lactucerol bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen des α-Lactucerols. Aus Aether oder Chloroform krystallisirt es in glänzenden Nadeln. Ausser dem Diacetyllactucerolen ist in dem Lactucon (Lactucerin) nach Hesse auch Monoacetyllactucerol: $C^{36}H^{59}O^2 . C^2H^3O$, in wechselnden Mengen enthalten.

Das französische Lactucarium enthält ein Lactucon: $C^{14}H^{24}O$ (Gallactucon), welches in mikroskopisch kleinen, bei 296° C. schmelzenden Nadeln

krystallisirt, deren procentische Zusammensetzung nach Franchimont mit der des Lactucons aus *Lactuca virosa* übereinstimmt. Ob beide Verbindungen identisch oder nur isomer sind, ist unentschieden. Das Lactucon aus französischem Lactucarium soll durch Einwirkung von P^2S^5 in einen gegen 250° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{22}$ verwandelt werden.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Lactucariums ergiebt sich durch das Aeussere (s. oben), den narkotischen Geruch und den Aschengehalt, welcher 10 Proc. nicht übersteigen darf.

H. Kautschuk und Gutta-Percha.

Kautschuk.

Federharz, *Gummi elasticum*.

Obschon das Kautschuk sich in dem Milchsaft vieler Pflanzen vorfindet, so giebt es doch nur wenige, in denen es in solcher Menge vorkommt, dass dasselbe mit erspriesslichem Erfolg daraus gewonnen werden könnte. Folgende baumartige Pflanzen dienen gegenwärtig besonders zur Gewinnung des Kautschuks: *Siphonia elastica*, *S. brasiliensis* und andere Euphorbiaceen Brasiliens, Guyanas und Centralamerikas; *Urceola elastica* (Ostindien), *Vahea gummifera* (Madagascar), *Hancornia speciosa* (Süd-Brasilien), *Willughbeia edulis* (Ostindien), *Landolphia owariense* (Afrika) und andere Apocyneen; *Ficus elastica*, *Ficus indica* (Ostindien), *Castilloa elastica* und andere Pflanzen der Familie der Artocarpeen. Die in Deutschland einheimischen, Milchsaft enthaltenden Pflanzen enthalten nur geringe Mengen von Kautschuk, z. B. *Sonchus oleraceus* 0,25 Proc.

Zur Gewinnung des Kautschuks wird der durch Verwundung der genannten und noch vieler anderer Bäume ausfliessende weisse Milchsaft, in welchem sich das Kautschuk in emulsionsartiger Vertheilung (bis zu 30 Proc.) befindet, auf sehr verschiedene Weise behandelt. In Brasilien wird der Milchsaft entweder schichtenweise auf thönerne Flaschen, Töpfe oder ähnliche Gefässe oder auf Holzspaten, die mit einer Thonschicht bedeckt sind, aufgestrichen und alsdann am Feuer getrocknet, oder man giesst den Saft nur auf dicke Thonplatten, welche die wässerigen Antheile aufsaugen, oder überlässt ihn endlich in flachen Gefässen dem freiwilligen Austrocknen — Speckgummi — An anderen Orten setzt man den Milchsaft mit Wasser verdünnt oder im unverdünnten Zustand der Einwirkung der Luft aus, sammelt das allmälig als Rahm sich abscheidende Kautschuk und trocknet letzteres nach dem Abpressen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Abscheidung des Kautschuks aus dem Milchsaft kann durch Aufkochen oder durch Zusatz von Alaun, Kochsalz oder wenig Alkohol noch beschleunigt werden.

Handelssorten des Kautschuks. Die beste und theuerste Sorte des Kautschuks ist das Para-Kautschuk, welches aus den nordöstlichen Provinzen Brasiliens, besonders aus Para, in verschiedenen Formen ausgeführt wird: in birnförmigen oder kugeligen Flaschen, in runden Scheiben, in 5 bis 8 cm dicken Tafeln (Speckgummi). Carthagena-Kautschuk stammt aus Neu-Granada und kommt in schweren Klumpen oder dicken, schwarz gefärbten,

bisweilen etwas klebrigen Platten in den Handel. Dem Carthagena-Kautschuk gleicht in der Form das San Salvador-Kautschuk. Als westindisches Kautschuk kommt das beste, in Centralamerika, besonders Yukatan, producirte Kautschuk in Blöcken und Platten in den Handel. Die schlechteste der amerikanischen Kautschuksorten ist das Guatemala-Kautschuk; das Guayaquil-Kautschuk, in Ecuador gewonnen, zeigt in den besseren Sorten eine grauweisse Farbe, die schlechteren Sorten sind häufig porös und mit übelriechender schwarzer Flüssigkeit durchsetzt.

Das Ostindische Kautschuk (Assam-, Borneo-, Singapore-, Rangoon-Kautschuk) ist weniger geschätzt als das Para-Kautschuk. Dasselbe kommt in unregelmässigen, aus hellen und dunklen Sorten zusammengekneteten Blöcken, die häufig Wasser und fremde Stoffe enthalten, im Handel vor.

Von den afrikanischen Kautschuksorten ist besonders die von Madagascar geschätzt. Das Kautschuk von Gambon, Congo, Angola, Benguela und Quillimane ist ein geringwerthiges Product.

Das Kautschuk des Handels ist niemals ein einheitliches Product, sondern enthält neben dem eigentlichen Kautschuk noch wechselnde Mengen von den in dem naturellen Milchsaft enthaltenen Stoffen, wie Eiweiss, Farbstoffe, Fett, Harze, Salze etc. Im reinen Zustand bildet das Kautschuk eine weisse, amorphe, stark elastische Masse. Das Kautschuk des Handels ist dagegen je nach der Art seiner Gewinnung mehr oder minder gelb bis braunschwarz gefärbt. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,92 und 0,96. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und elastisch und haften die frischen Schnittflächen desselben fest an einander, wenn sie zusammengedrückt werden. Beim Abkühlen unter 0^0 wird es hart und verliert seine Elasticität, die es jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder erlangt. Das Kautschuk leitet die Elektricität nicht.

Das Kautschuk löst sich weder in kaltem, noch in warmem Wasser auf; bei anhaltendem Kochen damit schwillt es auf, wird etwas klebrig und nimmt etwas Wasser auf, ohne jedoch selbst davon gelöst zu werden. Gegen Alkohol verhält es sich in ähnlicher Weise. Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Terpentinöl etc. durchdringen das Kautschuk sehr rasch, schwellen es stark auf und lösen es zum Theil. Am besten lösen es die Kohlenwasserstoffe, welche bei der trocknen Destillation des Kautschuks selbst gewonnen werden (Kautschuköl). Bei langer Aufbewahrung an Luft und Licht verliert das Kautschuk, besonders in dünner Schicht, in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, seine Elasticität und wird spröde. Von verdünnten Mineralsäuren, von starken Aetzlaugen, von concentrirter Salzsäure und von Chlorwasserstoffgas wird das Kautschuk nur wenig angegriffen. Aetzammoniak bewirkt ein starkes Aufschwellen des Kautschuks und verwandelt es bei längerer Digestion in eine klebrige Masse. Concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und salpetrige Säure wirken rasch zerstörend darauf ein; Chlor und Brom benehmen ihm die Elasticität und machen es hart und spröde.

Das durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Alkohol dargestellte reine Kautschuk entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $(C^{10}H^{16})^n$. In dem Rohmaterial scheint es von einem Kohlenwasserstoff C^8H^{14} begleitet zu sein.

Das Kautschuk schmilzt bei 120^0 C. zu einer klebrigen Masse, die auch nach dem Erkalten erst nach sehr langer Zeit wieder fest wird. Entzündet, verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme unter Entwickelung eines eigenthümlichen, unangenehmen Geruchs. Bei der trockenen Destillation des Kautschuks werden gebildet Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Methan, Butylen:

C^4H^8 (Eupion, Kautschen), und Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl), welche nach ihren Siedepunkten als Isopren: C^5H^8 (Siedep. 38° C.), Kautschin: $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 176° C.), und Heven: $(C^5H^8)^n$ (Siedep. 315° C.), unterschieden werden. Das Kautschin oder Diisopren ist identisch mit dem Dipenten (s. S. 1088). Aus dem Isopren kann durch längere Einwirkung von Salzsäure, die bei 0° gesättigt ist, eine Substanz regenerirt werden, die nach dem Auskochen mit Wasser die Elasticität und die übrigen Eigenschaften des Kautschuks besitzt.

Beim Zusammenschmelzen mit Schwefel oder beim Eintauchen in Schwefellösung nimmt das Kautschuk grosse Mengen von Schwefel auf und erlangt dadurch, ohne seine Elasticität einzubüssen, eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien und gegen Lösungsmittel — vulcanisirtes Kautschuk (s. unten).

Das naturelle Kautschuk kann wegen seiner ungleichmässigen Beschaffenheit und wegen der Beimengungen von mechanischen Unreinigkeiten und von Bestandtheilen des ursprünglichen Milchsafts nicht direct zu Kautschukwaaren verarbeitet werden, sondern muss vorher gereinigt und in geeigneter Weise vorbereitet werden. Zu diesem Zweck wird es zunächst 12 bis 24 Stunden in warmem Wasser eingeweicht, alsdann in kleine Stücke zerschnitten oder zerrissen und letztere werden zwischen Walzen, auf welche Wasser auffliesst, zerquetscht. Nach dem Waschen der auf diese Weise hergestellten Kautschukfetzen mit verdünnter Sodalösung und mit heissem Wasser werden letztere getrocknet und schliesslich zwischen erwärmten Walzen zu einer zusammenhängenden, gleichmässigen Masse zusammengedrückt. Aus dem auf diese Weise gereinigten Kautschuk werden durch Auswalzen Platten geformt, aus denen dann durch weitere Operationen Kautschukgegenstände der verschiedensten Art hergestellt werden.

Da das gereinigte Kautschuk die Eigenschaft besitzt, unter 0° hart und schon gegen 50° C. weich zu werden, so wird hierdurch seine directe Anwendung für verschiedene Zwecke unmöglich gemacht. Verbindet man dagegen das Kautschuk in geeigneter Weise mit Schwefel, so werden nicht allein diese unangenehmen Eigenschaften beseitigt, sondern es erlangt, unbeschadet seiner Elasticität und Dehnbarkeit, auch gleichzeitig eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel und gegen chemische Agentien. Die Herstellung von geschwefeltem oder vulcanisirtem Kautschuk geschieht entweder durch directe Vereinigung von Kautschuk und Schwefel, oder durch Behandeln des Kautschuks mit Schwefelverbindungen, die leicht einen Theil ihres Schwefelgehalts abgeben (Kaliumpolysulfid, Goldschwefel). Zu diesem Zweck wird pulverförmiger Schwefel in das erweichte Kautschuk eingeknetet oder das Kautschuk in geschmolzenen Schwefel einige Zeit eingetaucht und hierauf die auf die eine oder die andere Weise mit Schwefel durchsetzte Masse kurze Zeit einer Temperatur von 130 bis 140° C. ausgesetzt. Um das Kautschuk durch Behandlung mit Schwefelverbindungen zu vulcanisiren, taucht man dasselbe, bezüglich die daraus gefertigten Gegenstände, kurze Zeit in eine kalte Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff (1 Thl. S^2Cl^2 auf 40 Thle. CS^2) oder in eine auf 140° C. erhitzte Lösung von Fünffach-Schwefelkalium ein. Das auf diese Weise behandelte Kautschuk wird hierauf mit lauwarmem Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet.

Ausser Schwefel werden dem Kautschuk auch häufig noch andere Stoffe zugesetzt, und zwar theils zum Färben, theils zum Beschweren desselben, wie Talkpulver, Kreide, Zinkoxyd, Bleiweiss, Bleiglätte, Fünffach-Schwefelantimon, Zinnober, Kienruss, Schwerspath etc. Für besondere Zwecke erfährt

das Kautschuk auch Zusätze von Schellack, Harz, Sand, Schmirgel, Feuerstein etc.

Das vulcanisirte Kautschuk bildet eine elastische, biegsame, graue Masse, welche beim Erwärmen nicht klebrig und beim Abkühlen unter 0° nicht hart wird. Es enthält etwa 2 Proc. Schwefel chemisch gebunden (bei Anwendung von S^2Cl^2 als Sulfochlorid) und 5 bis 15 Proc. Schwefel mechanisch beigemengt. Der mechanisch beigemengte Schwefel wird ihm durch Kali- oder Natronlauge, sowie durch Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzol entzogen. Bei sehr langer Aufbewahrung und bei längerem Erhitzen wird das vulcanisirte Kautschuk, besonders im stark geschwefelten Zustand, hart und spröde.

Als Hartgummi, Ebonit, Vulcanit, gehärtetes oder hornartiges Kautschuk bezeichnet man Kautschuk, welches mit der Hälfte seines Gewichts an Schwefel innig gemischt und dann zu Blättern ausgewalzt, zunächst auf 100° C. und schliesslich auf 150° C. erhitzt ist. Das Hartgummi bildet eine schwarze, hornartige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich wie Horn und Elfenbein schneiden und bearbeiten lässt, bei 150° C. jedoch leicht dehnbar und walzbar ist.

In seinem Aeussern von dem Hartgummi abweichend, in seinen Eigenschaften demselben jedoch sehr ähnlich, ist das sogenannte künstliche Elfenbein. Zu dessen Darstellung wird das gereinigte Kautschuk in geschlossenen Gefässen in Chloroform gelöst und die Lösung alsdann so lange mit Chlor behandelt, bis die Masse eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Hierauf scheidet man das durch das Chlor veränderte Kautschuk durch Zusatz von Alkohol als weisse Masse ab und versetzt es nach dem abermaligen Aufweichen mit wenig Chloroform mit grösseren oder geringeren Mengen von Caliumcarbonat, gebrannter Magnesia, Schwerspath, Zinkcarbonat, Calciumphosphat etc. An Stelle von Chlor benutzt man bisweilen Ammoniakgas, um das in Chloroform gelöste Kautschuk zu bleichen. Durch Zusatz von Farbstoffen kann das derartig bereitete künstliche Elfenbein in farbige Massen verwandelt werden.

Kautschuklack oder Kautschukfirniss wird durch Zusatz von Kautschuklösung in Terpentinöl, Benzol, Kautschuköl etc., die durch Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln unter Druck gewonnen werden, zu anderen Lacken oder Firnissen erhalten.

Anwendung. Das Kautschuk findet im gereinigten und besonders im vulcanisirten und gehärteten Zustand vermöge seiner Elasticität, seiner Undurchdringlichkeit für Wasser, Luft, Leucht- und andere Gase, sowie seiner Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Flüssigkeiten in den verschiedenen Zweigen der Technik und der Wissenschaft eine überaus mannigfache Verwendung.

Conservirung der Kautschukwaaren. Um Stopfen, Schläuche etc., welche aus Kautschuk gefertigt sind, vor dem Erhärten zu schützen, bewahre man dieselben in einem verschliessbaren Glasgefäss auf, in dem sich ein offenes Gefäss mit gewöhnlichem Petroleum befindet. Alte, hart gewordene Kautschukgegenstände werden in kurzer Zeit wieder weich, wenn man sie in ein Gefäss mit Schwefelkohlenstoffdampf bringt und nachdem sie wieder weich geworden sind, in obiger Weise, über Petroleum, aufbewahrt.

Die Brauchbarkeit der Kautschukwaaren ergiebt sich zunächst durch die äussere, zweckentsprechende Beschaffenheit, die Elasticität, bezüglich die Dehnbarkeit und die Unveränderlichkeit dieser Eigenschaften bei längerer Aufbewahrung in dunklen, geschlossenen Gefässen. Für die weitere Beurtheilung des Werths einer Kautschuksorte ist die Bestimmung des specifischen Gewichts und des Aschengehalts von Wichtigkeit.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichts schneidet man das Kautschuk in dünne Streifen, kocht dieselben zur Entfernung der Luft mit Wasser aus und bestimmt dann das specifische Gewicht im Pyknometer oder in einer ähnlichen Weise wie beim Wachs (s. S. 590). Für Kautschuk, das schwerer als Wasser ist, benutzt man Chlorcalciumlösung. Gute Kautschuksorten schwimmen auf Wasser, jedoch ist aus dem Schwimmen oder Untersinken allein ein zuverlässiger Schluss auf die Qualität des Kautschuks nicht zu ziehen, da einerseits Zusätze von Korkmehl oder Sägespänen auch das specifische Gewicht erniedrigen und andererseits ein geringer Zusatz von Schwerspath das specifische Gewicht mehr beeinflusst, als ein grösserer Zusatz von Talk, Kreide etc. Es ist daher zur Sicherheit neben der Bestimmung des specifischen Gewichts auch noch eine Bestimmung des Aschengehalts, bezüglich eine Prüfung des beim Lösen des Kautschuks in Chloroform oder Terpentinöl verbleibenden Rückstands erforderlich. Fabrikate, die ein höheres specifisches Gewicht als 1,2 haben, sind als geringwerthig zu verwerfen.

Zur Bestimmung des Aschengehalts imprägnirt man eine gewogene Menge dünner Kautschukschnitzel (1 bis 2 g) mit gesättigter Ammoniumnitratlösung und trägt dieselben dann nach dem Trocknen allmälig in einen schief liegenden, glühenden Porcellantiegel ein. Um die Asche weiss zu erhalten, fügt man schliesslich noch kleine Mengen trockenen Ammoniumnitrats zu. Hat eine vorhergegangene Prüfung des Kautschuks die Gegenwart grösserer Mengen Calciumcarbonats in demselben ergeben, so ist die Asche vor der Wägung noch mit concentrirter Ammoniumcarbonatlösung zu durchfeuchten, die Masse einzudampfen und nochmals schwach zu erhitzen.

Der Aschengehalt der Kautschukwaaren schwankt innerhalb von sehr weiten Grenzen (von 5 bis 50 Proc. und mehr), ohne dass die elastischen Eigenschaften derselben sich hierdurch in hohem Grade ändern. Da gutes Para-Kautschuk nur wenige Procente Asche enthält, so liefert der Aschengehalt immerhin einen wichtigen Anhalt für den Verkaufswerth der Kautschukwaaren.

Die Qualität der Zusätze ergiebt sich im Kautschuk durch qualitative Prüfung der Asche oder durch Zerstörung der dünnen Kautschukschnitzel durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht und Untersuchung des Reactionsproducts nach dem Eindampfen.

Eine genaue Bestimmung des Schwefels im vulcanisirten Kautschuk ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil sich der Schwefel darin gleichzeitig als solcher und in verschiedenen Verbindungsformen findet. Der Gesammtschwefel ergiebt sich, indem man 1 g möglichst zerkleinerten Kautschuks mit 1 g *Magnesia usta*, 1 g Magnesiumnitrat, 1 g Ammoniumnitrat und 1 g Natriumcarbonat innig mischt, diese Mischung in einen tiefen Porcellantiegel bringt und noch mit der Mischung obiger Salze bedeckt. In dem schief gelegten, bedeckten Tiegel wird dann zunächst der obere, dann der untere Theil und schliesslich das Ganze bis zum Weisswerden geglüht. Die gebildete weisse Masse wird hierauf mit etwa 300 ccm heissen Wassers extrahirt, in dem Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Auch nach dem Verfahren von Carius (s. S. 14) lässt sich, unter Anwendung von 0,5 bis 1 g einer gut zerkleinerten Durchschnittsprobe, der gesammte Schwefelgehalt des Kautschuks bestimmen.

Der Vulcanisirungsschwefel ergiebt sich, indem man von dem Gesammtschwefel den in Form von Sulfaten ($BaSO^4$, $CaSO^4$) vorhandenen Schwefel, nach Bestimmung desselben in der Asche, in Abzug bringt. Bei Gegenwart von Calciumcarbonat im Kautschuk kann jedoch bei dem Einäschern Calcium-

sulfat durch den Vulcanisirungsschwefel noch gebildet werden. Genauer ergiebt sich der Nicht-Vulcanisirungsschwefel, wenn man 5 bis 10 g fein zerschnittenen Kautschuks 6 bis 8 Tage lang mit der 10fachen Menge wasserfreien Terpentinöls bei 60 bis 70° C. oder mit der 10fachen Menge schwefelfreien Petroleums vom Siedep. 140 bis 250° C.*) auf 100 bis 120° C. erwärmt, bis das Kautschuk vollständig gelöst ist. Der abfiltrirte Rückstand wird dann zunächst mit Terpentinöl, bezüglich mit Petroleum, ausgewaschen, hierauf mit Schwefelkohlenstoff digerirt und in dem Ungelösten schliesslich der Schwefelgehalt durch Glühen mit Natriumcarbonat und Salpeter etc. ermittelt.

Kautschuksurrogate, welche auch unter der Bezeichnung Oelsurrogat, Fastice oder Faktis im Handel vorkommen und eine wichtige Rolle in der Kautschukwaaren-Industrie spielen, werden meist durch Kochen von Leinöl oder verwandten fetten Oelen mit Schwefel oder durch Behandlung derselben mit Schwefelchlorür erhalten. Zum Nachweis dieser Surrogate kocht man nach Henriques 3 g des zu dünnen Blättchen oder Stückchen zerschnittenen Kautschukgegenstands sechs Stunden lang mit 50 ccm einer sechsprocentigen Lösung von Aetznatron in Alkohol von 96 Proc. am Rückflusskühler, bringt dann die Masse in eine Schale, versetzt sie mit Wasser, verjagt den Alkohol bei mässiger Wärme, sammelt die Kautschukblättchen auf einem gewogenen Filter, wäscht sie sorgfältig mit Wasser aus, trocknet sie bei 100° C. und wägt sie schliesslich. Der Gewichtsverlust, bezogen auf aschefreien Kautschuk, betrage unter diesen Bedingungen höchstens 8 Proc. (De Bruyn).

Werden 1 bis 2 g des zu dünnen Blättchen zerschnittenen Kautschuks zwei Stunden lang auf 135° C. in einem zuvor auf diese Temperatur gebrachten Trockenschrank erhitzt, so zeige er nach dem Abkühlen in seinen Eigenschaften keine Veränderung. Das Gleiche sei der Fall, wenn ein Stück des zu prüfenden Kautschuks mit Wasser in einem geschlossenen Rohr vier Stunden lang auf 170° C. erhitzt wird. Minderwerthige oder surrogathaltige Kautschuksorten werden unter diesen Bedingungen hart, verlieren ihre Elasticität mehr oder weniger, oder schwellen auf, oder schmelzen theilweise zusammen (De Bruyn).

Ueber die Prüfung der Kautschukwaaren auf Blei und Zink siehe I. anorgan. Theil, S. 708.

Gutta-Percha.

Die Gutta-Percha bildet den eingetrockneten Milchsaft von *Isonandra Gutta* und anderen, der Familie der Sapotaceen angehörenden, in Hinterindien und auf den Inseln des östlichen Archipelagus heimischen und cultivirten Bäumen. Der durch Anschneiden der Rinde aus den Stämmen jener Bäume austretende Milchsaft erstarrt schon nach kurzer Zeit zu Gutta-Percha, die durch Kneten mit den Händen zu Blöcken verschiedener Gestalt geformt wird. Die rohe Gutta-Percha bildet eine harte, röthlich marmorirte Masse, die zusammengeballten Lederschnitzeln nicht unähnlich ist. Um die rohe Gutta-Percha von Sand, Erde, Rindentheilchen, Eiweissstoffen, Farbstoffen und anderen Beimengungen zu befreien, werden die Blöcke der naturellen Handelswaare zunächst in feine Späne zerschnitten und diese hierauf in warmem Wasser zerdrückt und ausgeknetet. Nach dem Trocknen wird die derartig gereinigte Gutta-Percha durch Maschinen bei erhöhter Temperatur geknetet, um dieselbe in eine luftfreie, homogene Masse zu verwandeln, die alsdann zu den ver-

*) Durch Schütteln des Leuchtpetroleums mit Natronlauge und darauffolgende fractionirte Destillation zu erhalten.

schiedenen Gutta-Perchawaaren weiter verarbeitet wird. Die gereinigte Gutta-Percha bildet eine gelbbraune bis braune, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, amorphe Masse, welche in dicker Schicht undurchsichtig, in dünner, papierdicker Schicht durchscheinend ist. Sie fühlt sich fettig an und besitzt, namentlich in der Wärme, einen dem Kautschuk ähnlichen Geruch. Im vollkommen luftfreien Zustand sinkt die Gutta-Percha in Wasser unter. Sie ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität und daher ein vortrefflicher Isolator. Auf letzterer Eigenschaft beruht ihre Anwendung zur Umhüllung der Telegraphendrähte der Telegraphenkabel. Durch Reibung wird sie stark negativ elektrisch. Auf 50^0 C. erwärmt, beginnt die Gutta-Percha zu erweichen, zwischen 50 bis 80^0 wird sie so plastisch, dass sie sich leicht zu dünnen Blättern auswalzen und in beliebige Formen pressen lässt. Einzelne Gutta-Perchastücke lassen sich in der Wärme leicht zu einer gleichmässigen Masse vereinigen. Ueber 100^0 C. wird die Gutta-Percha klebrig, um gegen 150^0 C. unter theilweiser Zersetzung zu schmelzen.

In Wasser ist die Gutta-Percha bei allen Temperaturen unlöslich; in kochendem Wasser wird sie klebrig und fadenziehend, wobei sie einige Procent Wasser aufnimmt. Absoluter Alkohol und officineller Aether lösen sie nur zum Theil (etwa 15 bis 20 Proc.); Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleum, Terpentinöl und die bei der trockenen Destillation des Kautschuks und der Gutta-Percha resultirenden Oele lösen die Gutta-Percha, besonders in der Wärme, vollständig auf. Aetzkalilaugen, verdünnte Mineralsäuren (auch Flusssäure) und Salzlösungen üben keine Einwirkung darauf aus. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstören die Gutta-Percha.

Die reine Gutta-Percha, bereitet durch Fällung einer mit Thierkohle entfärbten Lösung von gereinigter Gutta-Percha in Chloroform mittelst Alkohol, besteht ebenso wie das Kautschuk nur aus einem Kohlenwasserstoff der Formel $(C^{10}H^{16})^n$. Die Rohwaare und die daraus dargestellte gereinigte Gutta-Percha (s. oben) bestehen aus einem Gemenge jenes Kohlenwasserstoffs, der sogenannten Gutta: $(C^{10}H^{16})^n$, und Oxydationsproducten desselben, welche als Fluavil: $C^{10}H^{16}O$, und als Alban: $C^{40}H^{64}O^2$ (nach Oesterle), bezeichnet werden. Wird gereinigte Gutta-Percha mit kaltem Alkohol behandelt, so wird ihr nur das Fluavil als ein gelblich gefärbtes, durchscheinendes, bei 82 bis 85^0 C. schmelzendes Harz entzogen; kocht man alsdann den Rückstand mit Alkohol aus, so geht das Alban in Lösung und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten als ein weisses, krystallinisches, aus kleinen, bei 195^0 C. schmelzenden Schuppen bestehendes Pulver aus. Durch 24stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150^0 C. geht nach Oesterle das Alban in Alben über, einen Kohlenwasserstoff, welcher farblose, bei 164^0 C. schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Nadeln bildet.

Die Gutta, der Hauptbestandtheil der gereinigten Gutta-Percha (80 bis 85 Proc.), ist eine in Alkohol unlösliche, weisse, dehnbare, aber nicht sehr elastische Masse. Durch wiederholtes Lösen der von Fluavil und Alban befreiten Gutta-Percha in Chloroform und Eingiessen dieser Lösung in Alkohol resultirt die Gutta als ein rein weisses, amorphes, sich leicht zusammenballendes, bei 53^0 C. schmelzendes Pulver, welches in Chloroform, Aether, Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Vaselinöl, fetten und ätherischen Oelen löslich ist. Beim Aufbewahren an der Luft und dem Licht wird die Gutta gelblich gefärbt, verliert die leichte Löslichkeit in Chloroform und löst sich theilweise in Alkohol.

Ausser Fluavil, Alban und Gutta enthält die Gutta-Percha nach Oesterle noch Guttan, einen unbeständigen, in mancher Beziehung der Gutta ähn-

lichen Körper, der beim Eingiessen der Chloroformlösung der gereinigten Gutta-Percha in Alkohol als fadenziehende Masse resultirt.

Wird die Gutta-Percha, besonders in feiner Vertheilung, der Einwirkung der Luft und des Lichts ausgesetzt, so nimmt sie unter Entwickelung eines scharfen Geruchs reichliche Mengen von Sauerstoff auf und verwandelt sich in Folge dessen in eine bröcklige, zerreibliche Masse, welche in Alkohol und in verdünnten Aetzlaugen reichlich löslich ist. Durch diese Veränderung wird sie unter Umständen sogar zu einem guten Leiter der Elektricität. Die Gutta-Percha oxydirt sich dagegen nicht, wenn sie geschützt vor Licht unter Wasser aufbewahrt wird. Bei der trockenen Destillation liefert die Gutta-Percha dieselben Kohlenwasserstoffe wie das Kautschuk, Isopren: C^5H^8, Kautschin: $C^{10}H^{16}$, und Heven: $(C^5H^8)^n$ (s. S. 1199).

Um die leichte Veränderlichkeit der Gutta-Percha durch Licht und Luft zu beseitigen und um gleichzeitig zu bewirken, dass sie erst bei höherer Temperatur erweicht, vulcanisirt man dieselbe in einer ähnlichen Weise wie das Kautschuk. Der Schwefelgehalt der vulcanisirten Gutta-Percha ist jedoch ein geringerer als der des vulcanisirten Kautschuks. Ist der Schwefelzusatz ein beträchtlicherer, so erlangt die Gutta-Percha Eigenschaften, welche sie dem Hartgummi (s. S. 1200) zur Seite stellen — gehärtete Gutta-Percha —.

Um der Gutta-Percha noch grössere Elasticität und Biegsamkeit zu ertheilen, mischt man sie häufig mit Kautschuk in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Zur Herstellung von gebleichter Gutta-Percha, welche zur Anfertigung von Gebissen und zum Ausfüllen hohler Zähne, besonders in der Zahnheilkunde, Verwendung findet, löst man nach Maschke 1 kg zerschnittener, gereinigter Gutta-Percha in 20 kg Chloroform durch mehrtägiges Digeriren auf, fügt dann der Lösung nach 3 bis 4 Tagen etwa 400 g Wasser zu, schüttelt das Gemisch tüchtig durch und überlässt es alsdann der Ruhe. Hat sich nach etwa 2 Wochen die Flüssigkeit geklärt, so schwimmen auf der Gutta-Perchalösung alle Unreinigkeiten als eine scharf begrenzte, schleimige Schicht, von der sich die Chloroformlösung mittelst eines Hebers leicht trennen lässt. Letztere giesst man alsdann nach der Filtration in einen irdenen, gut glasirten Topf, stellt diesen auf einen Ziegelstein in eine kupferne Destillirblase, bedeckt hierauf die Chloroformlösung mit einer dünnen Schicht Wasser, giebt in die Destillirblase selbst so viel Wasser, dass der Boden des Topfes davon berührt wird, und destillirt schliesslich bei anfangs schwachem, später bis zum Kochen des Wassers verstärktem Feuer das Chloroform vollständig ab. Die gereinigte Gutta-Percha verbleibt hierbei als eine weisse, blasige Masse, welche nach dem Malaxiren mit warmem Wasser in dünne Stangen zu rollen ist. Bei der Destillation ist auf eine möglichst vollständige Entfernung des Chloroforms Bedacht zu nehmen, da geringe Mengen davon, welche hartnäckig zurückgehalten werden, leicht ein allmäliges Brüchigwerden der gebleichten Gutta-Percha veranlassen. Die auf diese Weise gereinigte Gutta-Percha zeigt gewöhnlich noch einen schwachen Stich ins Gelbliche. Um letzteren zu beseitigen, behandelt man die geklärte Chloroformlösung vor dem Abdestilliren noch mit etwas Thierkohle. Soll der gereinigten Gutta-Percha die röthliche Farbe des Zahnfleisches ertheilt werden, so fügt man 1000 Thln. derselben 1 Thl. fein vertheilten rothen Carmins zu. Die in Stangen ausgerollte Gutta-Percha ist zur besseren Conservirung ihrer Elasticität und Geschmeidigkeit vor Licht geschützt unter Wasser aufzubewahren.

An Stelle von Chloroform kann behufs Darstellung von gebleichter Gutta-Percha auch Schwefelkohlenstoff oder Benzin als Lösungsmittel dienen, jedoch

bedingt die Feuergefährlichkeit dieser Flüssigkeiten die Anwendung besonders construirter Destillationsapparate.

Da die Gutta-Percha die schätzenswerthen Eigenschaften des Kautschuks theilt, so findet auch sie, ebenso wie letzteres, eine ausserordentlich mannigfaltige und ausgedehnte Verwendung für technische und wissenschaftliche Zwecke.

Als Gutta-Perchapapier, *Percha lamellata*, bezeichnet man gereinigte Gutta-Percha, welche zu dünnen, durchscheinenden Blättern ausgewalzt ist. Dasselbe dient besonders zu chirurgischen Zwecken. Klebendes, leicht spaltbares oder zerreibliches Gutta-Perchapapier ist zu verwerfen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der gereinigten Gutta-Percha documentirt sich zunächst durch das Aeussere und das Verhalten bei mässiger Erwärmung. Bei gewöhnlicher Temperatur sei sie zähe, durchaus nicht bröcklig, wenig elastisch und wenig dehnbar, bei 25 bis 30° werde sie biegsam, bei 50° beginne sie zu erweichen und verwandle sich bei 60 bis 70° C. in eine plastische Masse. In Chloroform sei die Gutta-Percha bis auf einen geringen Rückstand löslich, an kochenden Alkohol gebe sie dagegen nur sehr wenig ab.

Eine Beimengung von Schwefel (Vulcanisirung) lässt sich in der Gutta-Percha, ebenso wie in dem Kautschuk, einestheils durch Kochen mit Kalilauge und Prüfen des mit Wasser verdünnten Auszugs mit Nitroprussidnatrium (vergl. S. 712) erkennen, anderentheils auch dadurch nachweisen, dass man die Gutta-Percha durch Kochen mit starker Salpetersäure oder besser durch Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure zerstört, die erzielte Lösung eindampft, den Verdampfungsrückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt und die filtrirte Flüssigkeit alsdann mittelst Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure prüft. Die Anwesenheit von Schwefel würde sich in letzterem Fall durch eine starke Abscheidung von Baryumsulfat zu erkennen geben.

Ueber die sonstige Prüfung der Gutta-Percha vergl. auch Kautschuk.

Traumaticin, *Traumaticinum*. Als Traumaticin findet eine Lösung von Gutta-Percha in Chloroform an Stelle von Collodium beschränkte arzneiliche Anwendung. Zu dessen Darstellung übergiesst man 1 Thl. gereinigter, zuvor getrockneter und zerschnittener Gutta-Percha mit 10 Thln. Chloroform und erwärmt die Mischung so lange auf 30 bis 40° C., bis die Gutta-Percha gelöst ist. Nach dem Absetzen werde die erzielte Lösung colirt und mit noch so viel Chloroform gemischt, dass sie die Consistenz eines dünnen Syrups erlangt.

Balata. Als Balata gelangt der eingetrocknete Milchsaft von *Sapota Mülleri*, eines in Gujana und Surinam heimischen Baums aus der Familie der Sapotaceen, in den Handel. Die Balata steht in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen Kautschuk und Gutta-Percha und findet die gleiche Verwendung wie jene.

I. Gerbstoffe.

Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man eine Anzahl wenig charakterisirter, stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, im Pflanzenreich, vielleicht als Nebenproducte des Stoffwechsels, sehr verbreitet vorkommender, meist amorpher Körper, welche sich durch ver-

schiedene gemeinsame Eigenschaften kennzeichnen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, besitzen einen herben, adstringirenden Geschmack, werden durch Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün gefärbt, fällen Leim- und Alkaloidsalzlösungen und gehen mit den leimgebenden Geweben der thierischen Haut unlösliche, der Fäulniss widerstehende Verbindungen ein — Leder —. Die Lösungen der Gerbstoffe reagiren schwach sauer und werden durch die meisten Metallsalze gefällt. Die Gerbstoffe tragen somit den Charakter schwacher Säuren. Bei der trockenen Destillation erleiden sie eine Zersetzung; unter den dabei auftretenden Producten befindet sich häufig Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, bisweilen auch Pyrogallol: $C^6H^3(OH)^3$. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder ätzenden Alkalien erleiden die Gerbstoffe eine Spaltung, indem sie neben Zucker rothe, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in ätzenden Alkalien lösliche Körper — Phlobaphene — liefern. Letztere Spaltungsproducte kommen zum Theil bereits fertig gebildet in den betreffenden Pflanzen vor. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die Gerbstoffe, bezüglich die Phlobaphene, aromatische Verbindungen, und zwar die meisten Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, und Protocatechusäure: $C^6H^3(OH)^2CO.OH$.

Nach G. Kraus ist die Bildung des Gerbstoffs in der Pflanze zum grössten Theil an die Bedingungen der Assimilation geknüpft, d. h. an die Gegenwart von Licht, Kohlensäure und Chlorophyll. In panachirten Blättern findet keine Gerbstoffbildung statt. Die Gerbstoffbildung im Blatt scheint mit einem Process zusammenzuhängen, der neben dem Assimilationsprocess des Kohlenstoffs herläuft. Der in den Blättern gebildete Gerbstoff verschwindet bei den einjährigen Gewächsen durch Ableitung in den Wurzelstock, wo derselbe niedergelegt wird. Bei dem im nächsten Jahr stattfindenden Austreiben neuer Organe wird letzterer Gerbstoff nicht wieder in den Stoffwechsel gezogen, vielmehr findet noch eine Vermehrung desselben durch Neubildung im Dunkeln statt. In den Bäumen wandert der Gerbstoff, der in den Blättern gebildet wird, in die Zweige und in die Axenorgane. Der Zweiggerbstoff erleidet in den Wintermonaten keine Veränderung, im Frühling findet sogar noch eine geringe Vermehrung desselben statt. Weitaus der grösste Theil des Blattgerbstoffs geht in die mehrjährigen Axentheile, in die Aeste, den Stamm und auch die Wurzel über. Von dem Hauptstrom, der sich im Bast bewegt, geht der Gerbstoff in zwei Hauptlager, von denen das eine, das reichhaltigere, aussen in der Rinde, das andere innen im Holz liegt.

Zur Gewinnung der Gerbstoffe pflegt man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser zu extrahiren, den filtrirten Auszug mit neutralem oder Basisch-Bleiacetat zu fällen und den hierdurch erzielten Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zu zersetzen.

Ueber die Constitution der Gerbstoffe ist nur wenig bekannt und ist daher zur Zeit weder eine exacte Definition des „Gerbstoffbegriffs“, noch eine scharfe Classification der Gerbstoffe selbst, möglich. Da dieselben beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben anderen Spaltungsproducten Zucker liefern, so hat man sie häufig zu den Glycosiden (s. dort) gezählt oder sie wenigstens in nahe Beziehung zu letzterer Classe von Verbindungen gebracht. Die Thatsache dieser Zuckerbildung ist jedoch allein nicht ausreichend, um die Gerbstoffe als Glycoside zu kennzeichnen, um so mehr, als es bisher nicht bewiesen ist, dass jener Zucker darin schon präformirt, bezüglich in der ätherartigen Bindungsweise wie in den echten Glycosiden darin enthalten ist. Ferner sind die echten Glycoside sämmtlich krystallisirbar, wogegen die Gerbstoffe nur amorph sind. Zwar scheint der aus den Gerbstoffen abscheidbare Zucker in

den meisten Fällen Traubenzucker zu sein, jedoch findet die Abspaltung desselben häufig nicht mit der Leichtigkeit und Schnelligkeit statt, wie dies bei den echten Glycosiden der Fall ist. Bei der Mehrzahl der Gerbstoffe bedarf es zur Abspaltung von Zucker eines so anhaltenden Kochens mit verdünnten Mineralsäuren, dass bereits ein Theil desselben durch diese Behandlungsweise in weitere Zersetzungsproducte übergeführt wird. Ob die Gerbstoffe, entsprechend der Vermuthung von Hlasiwetz, als ätherartige Abkömmlinge des Dextrins oder der Gummiarten aufzufassen sind, ähnlich wie sich die echten Glycoside (s. dort) vom Traubenzucker ableiten, mag dahingestellt bleiben. Da ein Theil der Gerbstoffe als Spaltungsproduct Phloroglucin, ein anderer Theil Pyrogallol, bez. Brenzcatechin liefert, so hat man die Gerbstoffe einfach auch als Abkömmlinge dieser Phenole angesprochen.

Die Gerbstoffe finden zum Theil eine ausgedehnte technische Verwendung zum Gerben thierischer Häute, d. h. zur Herstellung des Leders.

Die thierische Haut besitzt im frischen Zustand vermöge ihres Gehalts an leimgebendem Gewebe die Eigenschaft, feucht rasch zu faulen und getrocknet hart und spröde zu werden. Das Gerben der thierischen Haut, bezüglich die Lederfabrikation, bezweckt einestheils, die Neigung der Haut zur Fäulniss aufzuheben, anderentheils, unbeschadet ihrer Biegsamkeit und Geschmeidigkeit, sie widerstandsfähig gegen Wasser etc. zu machen. Diese Umwandlung der Haut in Leder kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Je nach der Art der Gerbmaterialien und der Methode des Gerbens unterscheidet man roth- oder lohgares Leder, weiss- oder alaungares Leder, und sämisch- oder fettgares Leder.

Die Roth- oder Lohgerberei, welche sich mit der Umwandlung der von den übrigen Theilen des Felles befreiten, für die Lederbildung allein tauglichen Lederhaut (Corium) in roth- oder lohgares Leder beschäftigt, verwendet als Gerbmaterial gerbstoffhaltige Vegetabilien (Eichen- und Fichtenrinde, Quebracho, Sumach etc.), mit deren Gerbstoff sie die Hautfaser vollständig imprägnirt. Ob das hierbei gebildete Leder als eine chemische Verbindung von thierischer Haut mit Gerbstoff aufzufassen ist, oder ob dasselbe nur als Haut zu definiren ist, welche ihre Geschmeidigkeit dadurch bewahrte, dass ihre Fasern durch Imprägnirung und Umhüllung mit Gerbstoff beim Trocknen am Zusammenkleben gehindert wurden, ist noch unentschieden.

In neuester Zeit ist versucht worden, den Gerbprocess durch Mitwirkung eines elektrischen Stroms zu beschleunigen — elektrisches Gerbverfahren —, indessen ist es vorläufig noch fraglich, ob das hierbei erzielte Leder an Qualität und Herstellungskosten dem nach der bisherigen Methode bereiteten entspricht.

In der Alaun- und Weissgerberei geschieht die Umwandlung der thierischen Lederhaut in Leder nicht durch Gerbstoff, sondern durch ein Gemisch aus Alaun und Kochsalz. Der Weissgerberei steht die praktisch vorläufig wenig angewendete Mineralgerberei nahe, bei welcher besonders Eisenoxydsulfatlösung zur Ledererzeugung benutzt wird. Bei der Sämisch- oder Oelgerberei wird das Leder durch Imprägniren der entsprechend vorbereiteten Lederhäute mit Fett oder Thran und darauf folgendes Walken erzeugt.

Die Brauchbarkeit des Leders ergiebt sich zunächst durch die Geschmeidigkeit und die Farbe desselben, sowie durch die vollständige Gleichmässigkeit des Schnitts. Es dürfen sich auf dem Querschnitt keine hellen und dunklen Streifen, die parallel der Oberfläche laufen, zeigen; durch Befeuchten des Leders markiren sich diese Streifen noch mehr. Zur weiteren Prüfung des Leders dienen, nöthigenfalls unter Anwendung von Vergleichsobjecten, die folgenden Proben:

1. Wassergehaltsbestimmung. 10 g sehr feine Lederschnitzel sind bei 100° C. bis zum constanten Gewicht zu trocknen. Sohlenleder enthält 16,5 bis 18 Proc. Wasser. 2. Aschenbestimmung. Aus 5 g Lederschnitzel, unter schliesslicher Anwendung von etwas Ammoniumnitrat, ausführbar. Der Aschengehalt solcher Leder, die aus gut gereinigter Blösse hervorgingen, übersteigt meist 1 Proc. nicht wesentlich. Wird der Aschengehalt sehr hoch gefunden (7 bis 10 Proc.), so dass der Verdacht einer Beschwerung vorliegt, so ist die Asche einer weiteren qualitativen Prüfung zu unterwerfen und sind dann die ermittelten Beimischungen, wie Baryum-, Aluminium- oder Calciumchlorid, im Leder selbst quantitativ zu bestimmen. 3. Wasserlösliche Substanzen. Aus 10 g Lederschnitzel durch wiederholtes Auslaugen mit warmem Wasser, Eindampfen der Auszüge und Trocknen des Rückstands bei 100° C. zu ermitteln. Nach Kohnstein liefert reines Fichtensohlenleder 7,93 Proc. wasserlösliche Substanz, wovon 6,89 Proc. organischer, 1,04 Proc. anorganischer Natur (Asche) sind, reines Eichensohlenleder 5 Proc. wasserlösliche Substanz, wovon 3,96 Proc. organischer, 1,04 Proc. anorganischer Natur (Asche) sind. Von diesen wasserlöslichen Substanzen sind etwa 1,1 Proc. als Stoffe (als Traubenzucker berechnet) vorhanden, die Fehling'sche Kupferlösung reduciren. Leder, welches mit Traubenzuckerlösung imprägnirt ist, würde höhere Werthe ergeben. 4. Genügende Gerbung. Ein 1 mm dicker Lederschnitzel wird in Eisessig eingesenkt. Gutes Leder zeigt nach Eitner nach längerem, selbst monatelangem Stehen, ausser einem Dunkelwerden der ganzen Masse, nicht die mindeste Veränderung im Schnitt. Mangelhaft gegerbtes Leder zeigt zunächst ein Dunkelwerden der ungaren Theile, ferner quellen die Leimsubstanzfasern auf und verwandeln sich allmälig in eine gelatinöse Masse, in der nur einzelne gröbere Fasern erkennbar sind. Letztere Erscheinung tritt um so rascher und um so vollständiger auf, je schlechter das Leder ist. 5. Widerstandsfähigkeit gegen Wasser. Man bestimmt die Gewichtszunahme, die ein Stück Leder (20 bis 30 g) durch 24stündiges Liegen in Wasser erfährt, unter entsprechender Behandlung eines notorisch guten Leders der gleichen Qualität. 6. In vielen Fällen ist auch eine mikroskopische Prüfung des Leders, bisweilen auch eine Bestimmung des Fettgehalts durch Extraction mit Aether oder Petroleumäther (im Soxhlet'schen Extractionsapparat, siehe Milch) für die Beurtheilung von Werth. Ungefettetes lohgares Leder enthält nur etwa 1 Proc. Fett.

Die Art des zur Lederbereitung angewendeten Gerbstoffs ist bei dem fertigen Leder für den Nichtfachchemiker schwer zu constatiren.

Die zur Lederbildung geeigneten Gerbstoffe, welche das Gerbmaterial der Lohgerber bilden, werden zuweilen auch als physiologische Gerbsäuren bezeichnet, während die zum Gerben nicht geeigneten, aber als Arzneisubstanz verwendbaren Gerbstoffe (z. B. Gallusgerbsäure, s. S. 1013), trotzdem sie häufig nicht pathologischen Ursprungs sind, pathologische Gerbsäuren genannt werden. Die physiologischen Gerbsäuren geben bei der Gährung und bei der Einwirkung von verdünnten Säuren keine Gallussäure und bei der trockenen Destillation kein Pyrogallol, wie solches bei dem Hauptvertreter der sogenannten pathologischen Gerbsäuren, der Gallusgerbsäure, der Fall ist (siehe dort).

Die physiologischen Gerbstoffe liefern bei der trockenen Destillation meist Brenzcatechin; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt: eisengrünende Gerbstoffe —. Die sogenannten pathologischen Gerbstoffe liefern bei der trockenen Destillation meist Pyrogallol; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt: eisenbläuende Gerbstoffe —.

Da der Werth der Gerbmaterialien ausschliesslich von der Menge der in denselben enthaltenen Gerbsäuren abhängig ist, so ist die wenigstens annähernde quantitative Bestimmung der letzteren von grosser Wichtigkeit für die Praxis. Derartige Bestimmungen werden jedoch durch den Umstand sehr erschwert, dass die in den gewöhnlichen Gerbmaterialien vorhandenen Gerbsäuren im reinen Zustand kaum bekannt sind, und dass ferner durch die Fällungsmittel von Gerbstoffen, wie Leimlösung, Metallsalze, Alkaloide etc., auch die die Gerbstoffe in den Pflanzen begleitenden fremdartigen Substanzen zum Theil mit niedergeschlagen werden. In den meisten Fällen kann es sich daher bei der Untersuchung von Gerbmaterialien nur um die Ermittelung relativer Werthe handeln, indem man das Verhalten des Untersuchungsobjects gegen ein bestimmtes Fällungsmittel mit dem vergleicht, welches eine notorisch gute Probe des gleichartigen Materials gegen dasselbe Fällungsmittel zeigt.

Um z. B. den Werth einer Eichenrinde als Gerbmaterial zu ermitteln, kocht man 20 bis 25 g einer richtigen Durchschnittsprobe im gepulverten Zustand eine Stunde lang mit $^3/_4$ Liter Wasser, verdünnt nach dem Erkalten auf ein Liter und filtrirt den Auszug durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss. Zu 50 ccm des auf diese Weise erzielten Auszugs fügt man alsdann unter Umrühren aus einer Bürette so viel frisch bereiteter Gelatinelösung (5 g getrockneter Gelatine auf ein Liter) zu, bis durch weiteren Zusatz keine Trübung mehr eintritt. Ein Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder von etwas Chlorammonium beschleunigt die Klärung der Flüssigkeit. Den gleichen Versuch führe man unter Einhaltung derselben Bedingungen mit einem Durchschnittsmuster einer notorisch guten, zu Gerbereizwecken geeigneten Eichenrinde aus und vergleiche die in beiden Fällen verbrauchte Cubikcentimeter-Zahl von Gelatinelösung.

Zu genaueren Bestimmungen des Gerbstoffs dient gewöhnlich das maassanalytische Verfahren von Löwenthal-von Schroeder oder das gewichtsanalytische Verfahren von von Schroeder.

Nach dem maassanalytischen Verfahren wird der in Lösung gebrachte Gerbstoff durch Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt oxydirt, und zwar direct und nach Entfernung des Gerbstoffs durch Hautpulver. Die Differenz beider Bestimmungen ergiebt dann die Chamäleonmenge, welcher der wirklich vorhanden gewesene Gerbstoff entspricht. Zu dieser Bestimmungsmethode ist erforderlich:

1. Chamäleonlösung, 10 g $K^2Mn^2O^8$ zu 6 Liter gelöst; 2. Indigolösung, 30 g Indigcarmin (trockenes indigschwefelsaures Natrium) in 3 Liter verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und diese Lösung mit 3 Liter Wasser verdünnt; 3. Hautpulver: muss weiss, fein-wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Stoffe abgeben, die Chamäleonlösung reduciren (durch einen blinden Versuch mit 3 g des Hautpulvers zu constatiren); 4. Tanninlösung, 2 g bei 100° C. getrockneten, reinsten Tannins zu 1000 ccm gelöst.

Zur Einstellung der Chamäleonlösung gegen die Indigolösung verdünnt man 20 ccm der letzteren mit 750 ccm Wasser, lässt aus einer mit Glashahn versehenen Bürette je 1 ccm der Chamäleonlösung auf einmal zufliessen und rührt nach jedem Zusatz 5 bis 10 Secunden lang stark um. Ist die Flüssigkeit nur noch hellgrün gefärbt, so lässt man vorsichtig, unter Umrühren, nur noch 2 bis 3 Tropfen Chamäleonlösung auf einmal zufliessen, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint. Die Titration selbst ist in einer weissen Porcellanschale oder in einem, auf weisses Papier gestellten Becherglas auszuführen. 20 ccm Indigolösung erfordern etwa 10,7 ccm Chamäleonlösung.

Zur Titerstellung der Chamäleonlösung (als Tannin ausgedrückt) vermischt man 10 ccm obiger Tanninlösung mit 750 ccm Wasser und 20 ccm Indigolösung und titrirt diese Mischung in der gleichen Weise mit Chamäleonlösung, wie oben erörtert ist. Sind bei der Titration von 20 ccm Indigolösung *a* ccm, bei der Titration von 20 ccm Indigo- und 10 ccm Tanninlösung *b* ccm Chamäleonlösung verbraucht, so entsprechen $b - a$ ccm 10 ccm Tanninlösung = 0,02 g Tannin. Der so für 1 ccm Chamäleonlösung ermittelte Titer an Tannin ist noch mit 1,05 zur Erzielung des wahren Titers (auf Tannin, welches durch Haut fällbar ist, bezogen) zu multipliciren.

Zur Ermittelung des Gerbstoffs in einem Gerbmaterial löst man Extracte direct in heissem Wasser und filtrirt die Lösung, den Rindenhölzern etc. entzieht man dagegen den Gerbstoff durch fünfmaliges Extrahiren und Abpressen mit je 200 ccm Wasser. Der erste Auszug wird durch einstündiges Stehen mit kaltem Wasser, die übrigen vier Auszüge werden durch Erhitzen im Wasserbad bereitet. Die gemischten Auszüge sind nach dem Erkalten zu einem Liter zu verdünnen und dann zu filtriren.

Zu einer Analyse verwende man 20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich 5 bis 10 Proc. Gerbstoff in demselben enthalten sind, dagegen 10 g bei 10 bis 20 Proc., 5 g bei 20 und mehr Procent, 3 g bei 50 und mehr Procent Gerbstoff (z. B. Quebrachoextract). Die Gerbstofflösung muss einen derartigen Gehalt an Gerbstoff haben, dass 10 ccm derselben 4 bis 10 ccm Chamäleonlösung reduciren.

Zur Ermittelung des Gerbstoffgehalts obiger Gerbstofflösungen titrirt man einestheils 10 ccm davon direct mit Chamäleonlösung (unter Zusatz von 20 ccm Indigolösung), wie oben erörtert, andererseits behandelt man 50 ccm der Gerbstofflösung in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glas, unter öfterem Umschütteln, 18 bis 20 Stunden lang mit 3 g eingeweichtem und dann wieder gut ausgepresstem Hautpulver, filtrirt hierauf und titrirt von dem Filtrat 10 ccm abermals in obiger Weise mit Chamäleonlösung. Die Differenz des Chamäleonverbrauchs wird unter Berücksichtigung des Tannintiters der Chamäleonlösung als Tannin berechnet. Die hieraus gefundenen Procente (Löwenthal'sche Procente), z. B. 10 Proc., drücken jedoch nur aus, dass der aus der untersuchten Rinde extrahirte Gerbstoff (unter obigen Bedingungen) so viel Chamäleon reducirt, wie wenn diese Rinde 10 Proc. Tannin enthielte.

Bei dem sehr empfehlenswerthen gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmungsverfahren dampft man 100 ccm obiger, zu 1 Liter verdünnter Gerbstofflösung in einem Platinschälchen im Wasserbad zur Trockne ein, trocknet den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und wägt: Gesammtmenge der löslichen Stoffe (G) —. Hierauf äschert man diesen Verdampfungsrückstand ein und ermittelt die Aschenmenge (A). $G - A$ ergiebt dann die Menge der gelösten organischen Stoffe in 100 ccm Gerbstofflösung (O).

Hierauf digerirt man 200 ccm der Gerbstofflösung eine Stunde lang mit 10 g Hautpulver unter häufigem Umschwenken, presst die Masse alsdann durch ein Leinenfilter ab und behandelt das Filtrat noch 24 Stunden lang mit 4 g Hautpulver. Von der filtrirten Flüssigkeit werden hierauf 100 ccm im Wasserbad verdampft, der Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Alsdann äschert man denselben ein und zieht das Gewicht der Asche davon ab. Auf diese Weise ergiebt sich die Menge der in 100 ccm Gerbstofflösung enthaltenen Nichtgerbstoffe (N). Hiervon ist jedoch noch die geringe Menge der aus dem Hautpulver gelösten organischen Stoffe, die durch einen directen, unter den gleichen Bedingungen auszuführenden Versuch zu ermitteln ist, in Abzug zu bringen. Die Menge des in 100 ccm

Gerbstofflösung enthaltenen wirklichen Gerbstoffs ergiebt sich schliesslich als $O - N$.

Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung des Gerbstoffs siehe auch unter Theegerbsäure.

Eichenrindengerbsäure: $C^{17}H^{16}O^{9}$ (Etti), $C^{14}H^{14}O^{7}$ (Löwe), $C^{19}H^{16}O^{10}$ (Böttinger). Die in der Eichenrinde neben Eichenroth, Quercit, Lävulin, Traubenzucker, Gallussäure, Ellagsäure, Harz und anderen Stoffen enthaltene Gerbsäure bildet ein amorphes gelbbraunes oder röthlichweisses Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Brom scheidet aus der wässerigen Lösung gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Flocken eines Dibromsubstitutionsproducts aus. Durch Eisenchlorid wird sie tief schwarz gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Eichenrindengerbsäure Eichenrindenroth (Eichenrindenphlobaphen): $C^{38}H^{26}O^{17}$, ein rothbraunes, amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Von ätzenden Alkalien wird das Eichenroth mit rothbrauner Farbe gelöst. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Essigsäure, Protocatechusäure und Phloroglucin (?). Die Beziehungen, welche zwischen dem Eichenroth und der Eichengerbsäure obwalten, sind noch nicht sicher bekannt, ebenso ist es bisher unentschieden, ob die Eichengerbsäure als ein Glycosid zu betrachten ist oder nicht. (Nach Etti und Löwe ist sie kein Glycosid.)

Als *Plumbum tannicum pultiforme* wird die Bleiverbindung der Eichenrindengerbsäure arzneilich angewendet. Zur Darstellung derselben wird die colirte Abkochung von 8 Thln. Eichenrinde mit 40 Thln. Wasser durch Bleiessig (etwa 4 Thle.) gefällt, der etwa 12 Thle. betragende Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Colatorium gesammelt und nach sorgfältigem Abtropfen mit einem Theil Alkohol von 90 Proc. vermischt. Als *Plumbum tannicum siccum* wird der ausgewaschene, bei 25 bis 30° C. getrocknete Niederschlag bezeichnet, welcher bei der Fällung von 10 Thln. Bleiessig, die zuvor mit 50 Thln. Wasser verdünnt sind, mit Tanninlösung (aus etwa 4 Thln. bereitet) resultirt. Graugelbes Pulver.

Eichenholzgerbsäure: $C^{15}H^{16}O^{11} + 2H^{2}O$, die Gerbsäure des Eichenholzes, bildet ein gelbbraunes, in Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver. Die wässerige Lösung wird durch Brom, zum Unterschied von der Eichenrindengerbsäure, nicht gefällt. Eisenchlorid ruft eine blauviolette Färbung hervor. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die Eichenholzgerbsäure in eine grauweisse, amorphe, in Wasser unlösliche Pentacetylverbindung, die Aceteichenholzgerbsäure: $C^{15}H^{7}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{9}$, über.

Der Eichenrindengerbsäure sehr ähnlich ist die in der Weidenrinde enthaltene Weidengerbsäure, welche mit Eisenchloridlösung eine blauschwarze Fällung liefert.

Fichtenrindengerbsäure: $C^{21}H^{20}O^{10}$, liefert beim Kochen mit Salzsäure Fichtenroth: $C^{42}H^{34}O^{17}$. Brom ruft eine Fällung hervor: $C^{21}H^{14}Br^{6}O^{10}$.

Hemlockgerbsäure: $C^{20}H^{18}O^{10}$, die Gerbsäure der Rinde von *Abies canadensis*, liefert beim Kochen mit Salzsäure Hemlockroth: $C^{40}H^{30}O^{17}$, durch Einwirkung von Brom Tetrabromhemlockgerbsäure: $C^{20}H^{14}Br^{4}O^{10}$.

Die Gerbsäuren der Kiefernrinde und der Kiefernnadeln, die Pinicortannsäure, Cortepinitannsäure, Tannecortepinsäure, Pinitannsäure, Oxypinotannsäure, Tannopinsäure, Ceropinsäure etc., ebenso die Gerbsäure der Blätter von *Ledum palustre*, die Leditannsäure, sind nur höchst unvollkommen bekannt.

Chinagerbsäure: $C^{14}H^{16}O^{9}$ (?). Die in der Mehrzahl der Chinarinden enthaltene Chinagerbsäure bildet ein hellgelbes, zerreibliches, hygroskopisches Pulver von herbem Geschmack. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt Leim-, Eiweiss-, Stärke- und Brechweinsteinlösung und wird durch verdünnte Säuren in Glycose und Chinaroth gespalten. Das Chinaroth: $C^{28}H^{24}O^{14}$ (?), welches vorzugsweise die Farbe der rothen und braunen Chinarinden bedingt, ist ein rothbraunes, in Wasser kaum lösliches Pulver. Alkohol, Salmiakgeist, sowie Kali- oder Natronlauge lösen dasselbe mit rothbrauner Farbe auf. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt daraus im Wesentlichen Protocatechusäure. Dem Chinaroth verwandt scheint das Chinaphlobaphen der gelben Chinarinden und das Lignoïn der Huanuco-Chinarinde zu sein.

Chinovagerbsäure: $C^{28}H^{34}O^{16}$ (?), ist die Gerbsäure der als *China nova* bezeichneten Rinde. Sie bildet eine bernsteingelbe, zerreibliche Masse von herbem Geschmack, welche leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Sie färbt Eisenoxydsalze dunkelgrün, fällt aber Leimlösung nicht. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie gespalten in Traubenzucker und Chinovaroth: $C^{28}H^{26}O^{12}$ (?). Letzteres findet sich auch bereits fertig gebildet in der *China nova* vor. Es ist eine fast schwarze, harzartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Ammoniak lösliche Masse.

Ratanhiagerbsäure, die Gerbsäure der Ratanhiawurzel (von *Krameria triandra*), ist eine röthliche, amorphe Masse, die durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Ratanhiaroth gespalten wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

Filixgerbsäure, die Gerbsäure der Farrenkrautwurzel (von *Aspidium Filix mas*), ist der Chinagerbsäure ähnlich. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Verdünnte Säuren spalten sie in Traubenzucker und Filixroth: $C^{26}H^{18}O^{12}$. Ausser 0,04 Proc. ätherischen Oels, Fetten, Harzen und anderen bisher wenig charakterisirten Stoffen enthält die Filixwurzel Filicin (siehe S. 950) und Aspidol: $C^{20}H^{34}O$, eine dem Cinchol, Quebrachol und Cupreol (vergl. S 643) sehr ähnliche Verbindung vom Schmelzpunkt 136,5° C.

Das ätherische Filixöl ist ein hellgelbes, filixartig riechendes Liquidum von 0,85 bis 0,86 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält freie Fettsäuren, unter denen Buttersäure vorherrscht, sowie Ester der Fettsäurereihe des Hexyl- und Octylalkohols.

Granatgerbsäure: $C^{20}H^{16}O^{13}$ (?), ist neben Gallussäure in der Wurzelrinde von *Punica Granatum* enthalten. Sie bildet eine bräunlichgelbe, adstringirend schmeckende Masse, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist. Mit Eisenchloridlösung liefert sie einen tief schwarzen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Ellagsäure (s. S. 1019) und Traubenzucker gespalten.

Caffeegerbsäure: $C^{16}H^{18}O^{8}$ (Chlorogensäure), findet sich in den Blättern und Samen des Caffeebaums, in dem Kraut von *Scrophularia nodosa*, in den Blättern von *Ilex paraguayensis*, sowie in der Caincawurzel (von *Chiococca racemosa*). Sie ist eine gummiartige, adstringirend schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche Eisenoxydsalzlösung grün färbt und Eisenoxydulsalzlösung auf Zusatz von Ammoniak schwarz fällt. An der Luft, besonders bei Gegenwart von etwas Ammoniak, verändert sich die Caffeegerbsäure leicht; sie löst sich alsdann mit grünlicher oder bläulicher Farbe in Folge

der Bildung von wenig charakterisirten, als Viridinsäure, Caffeansäure oder Coerulinsäure bezeichneten Verbindungen. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert die Caffeegerbsäure Chinon (s. S. 942) und Ameisensäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird sie in Caffeesäure (s. S. 1028) und Traubenzucker, bezüglich dessen Zersetzungsproducte, verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Protocatechusäure gebildet.

Theegerbsäure. Die in dem chinesischen Thee neben Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$, und Gallussäure (Boheasäure) vorhandene Gerbsäure ist mit der Gallusgerbsäure (Digallussäure) identisch.

Zur Bestimmung der Gerbsäure in den Theeblättern extrahirt man nach Eder 2 g einer guten Durchschnittsprobe wenigstens dreimal mit je 100 ccm Wasser ½ bis eine Stunde lang im Wasserbad, erhitzt alsdann die gesammten, filtrirten Auszüge bis nahe zum Sieden, wobei sich der etwa gebildete Niederschlag von gerbsaurem Coffeïn wieder löst, und fügt hierauf 25 bis 30 ccm einer Lösung von Kupferacetat (1 : 20) zu. Der sofort entstehende flockige, braune Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd ist sodann auf einem Filter zu sammeln, mit heissem Wasser gut auszuwaschen, zu trocknen und in einem Porcellantiegel zu glühen. Nach dem Erkalten werde der Tiegelinhalt mit Salpetersäure befeuchtet, abermals geglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator als Kupferoxyd: CuO, gewogen. Anstatt den geglühten Kupferniederschlag mit Salpetersäure in Kupferoxyd überzuführen, kann man denselben auch durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Kupfer überführen und letzteres nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zur Wägung bringen. 1 g Kupferoxyd = 0,798 g Kupfer entsprechen 1,3061 g Gerbstoff*).

Die Bestimmung des Gerbstoffs im Thee kann auch, unter Anwendung von 10 g, nach der maassanalytischen Methode von Löwenthal-von Schroeder oder nach der gewichtsanalytischen Methode von von Schroeder (siehe S. 1209 u. f.) zur Ausführung gelangen.

Moringerbsäure: $C^{13}H^{10}O^{6} + H^{2}O$ (Hlasiwetz), $C^{15}H^{12}O^{8}$ (Löwe), Maclurin, findet sich, begleitet von Morin (siehe dort), im Gelbholz, dem Stammholz der in Westindien heimischen *Morus tinctoria* s. *Maclura tinctoria*. Der kochend bereitete wässerige Auszug des Gelbholzes scheidet beim Abkühlen zunächst das schwer lösliche Morin ab, während das leicht lösliche Maclurin aufgelöst bleibt. Letzteres wird durch Eindampfen der von dem Morin getrennten Flüssigkeit, Versetzen derselben mit Salzsäure und Umkrystallisiren des sich abscheidenden gelben Niederschlags aus Salzsäure enthaltendem Wasser

---

*) Der Durchschnittsgehalt an Gerbstoff etc. beträgt im guten schwarzen (a) und grünen Thee (b):

	Wasser	Coffeïn	Gerbstoff	Extract	Asche
a)	10 bis 12	1,3 bis 3,5	10,0	38,7	5,6
b)	10 „ 12	1,3 „ 3,5	12,4	41,3	5,7

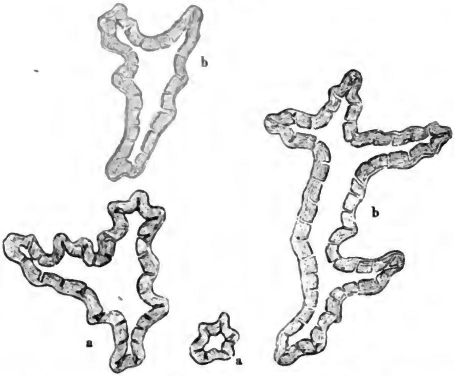
Die Bestimmung des Wassergehalts geschieht durch Trocknen bei 100°, die des Extractgehalts durch öfteres Aufbrühen (bis zur Farblosigkeit der Auszüge) von 5 g Thee mit kochendem Wasser, Filtriren der heissen Auszüge nach je ½stündigem Stehen, Eindampfen in einem gewogenen Schälchen und Wägen nach dem Trocknen bei 100° C. Derselbe soll im Minimum 30 Proc. betragen. Bei zahlreichen Extractbestimmungen, die Verfasser von guten Handelssorten in obiger Weise ausführen liess, wurden jedoch, mit Ausnahme von einigen Originalproben, nur 25 bis 28 Proc. Extract gefunden. Die Extractbestimmung kann auch indirect ausgeführt werden, indem man die extrahirten Blätter wieder bei 100° C. trocknet und die Differenz im Gewicht, nach Abzug des ent-

gewonnen. Die Moringerbsäure bildet im vollkommen reinen Zustand ein hellgelbes, krystallinisches Pulver von süsslichem, adstringirendem Geschmack. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Die

---

sprechenden Wassergehalts der ursprünglichen Theeblätter, als Extract berechnet. Die Theeasche sei zur Hälfte in Wasser löslich und enthalte nur geringe Mengen Eisen.

Fig. 94.



Spicularzellen von Thea, 300fache Vergrösserung (aus dem Parenchym eines älteren Blatts). *a* Querschnitt, *b* Längsschnitt.

Ueber die Bestimmung des Coffeïns siehe dort; über den Nachweis von Catechu siehe unten, über den des Campechenholzextracts siehe unter Haematoxylin.

Fig. 95.



Blätter von *Thea chinensis L. var. Bohea* *).
a im Knospenzustand, *bcde* weiter entwickelt.

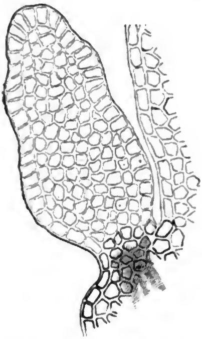
*) Die Abbildungen der Theeblätter etc. sind auf Veranlassung des Verfassers von Herrn Apotheker Dr. Adolf Meyer für dieses Lehrbuch nach der Natur gezeichnet worden.

wässerige Lösung fällt Eisenoxydsalze schwarzgrün. Schmelzendes Kalihydrat spaltet die Moringerbsäure in Phloroglucin und Protocatechusäure. Die gleiche Zersetzung findet beim Kochen mit starker Kalilauge, sowie beim Erhitzen mit

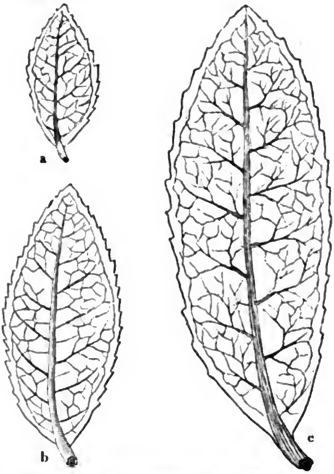
---

Die Hauptverfälschung des Thees besteht in einem Zusatz von bereits extrahirten und wieder getrockneten Theeblättern, sowie von anderen gerbstoffhaltigen Blättern, wie von Weiden, Pappeln, Erdbeeren, ***Epilobium angustifolium***, Schlehen, Rosen, Eschen etc.

Fig. 96.



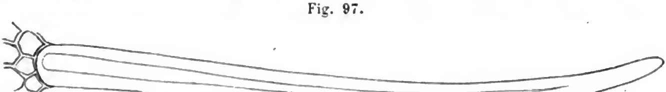
Zotte eines Blattzahns, 300fache Vergrösserung. (Junges Blatt von Peccothee.)



Blätter von *Thea chinensis L. var. viridis.* *a* kaum entfaltet, *b* halb ausgewachsen, *c* vollständig ausgebildet.

Erstere Verfälschung kennzeichnet sich durch geringen Extract-, Gerbstoff- und Coffeïngehalt, letztere, nach dem Aufweichen in warmem Wasser, durch die Form. Die ausgewachsenen Theeblätter charakterisiren sich ferner durch die eigenthümlichen, dickwandigen Spicularzellen (Fig. 94), welche sich im Parenchym nahe den Mittel- und

Fig. 97.



Haar des Blattes von Thea (kleines Exemplar), Vergrösserung 300.

stärkeren Seitenrippen befinden. Diese Spicularzellen fehlen den jüngeren Blättern, welche die feinen Pecco- und Imperialsorten bilden. Bei letzteren sind die stets wohl erhaltenen Zotten der Blattzähne (Fig. 96) und die zahlreichen, eigenthümlichen Haare (Fig. 97) für die Erkennung von Bedeutung. Die Spicularzellen werden durch Aufweichen der Theeblätter in verdünnter Kalilauge sichtbar gemacht.

verdünnter Schwefelsäure auf 120° C. statt. Bei der trockenen Destillation derselben bildet sich Brenzcatechin und Phenol. Durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure geht das Maclurin in das farblose, wenig beständige Machromin: $C^{14}H^{10}O^5 + 3H^2O$ (?), über, welches wenig in Wasser und Alkohol, leichter in Aether löslich ist.

Der Gelbholzextract findet Verwendung in der Färberei.

Kastaniengerbsäure: $C^{26}H^{24}O^{12}$ (?), ist in der Rinde der Wurzel, des Stamms, der Aeste, der Fruchtschalen, sowie der Deckblätter der Blatt- und Blüthenknospen von *Aesculus hippocastanum* enthalten. Sie bildet ein fast farbloses, adstringirend schmeckendes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver, dessen Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure scheiden sich rothe Flocken von Kastanienroth: $C^{26}H^{22}O^{11}$ (?), ab, die beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure liefern.

Fraxinusgerbsäure: $C^{26}H^{32}O^{14}$, findet sich in den Blättern von *Fraxinus excelsior*. Sie bildet eine gelbbraune, hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, die durch Säuren aus ihrer wässerigen Lösung gefällt wird. Eisenchlorid bewirkt eine dunkelgrüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung. Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, liefert die Fraxinusgerbsäure Chinon. Sie reducirt Fehling'sche Kupferlösung.

Quebrachogerbsäure: $C^{26}H^{28}O^{10}$ (?), die Gerbsäure des Holzes von *Quebracho colorado*, liefert bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure. Dient in der Gerberei.

Die Gerbstoffe der Mimosarinde, der Manglerinde, der Chestnutoakrinde und mancher anderer, in der Gerberei verwendeten Rinden sind bisher nicht näher bekannt.

Der Erlenholzgerbstoff: $C^{27}H^{28}O^{11}$, aus dem Holz von *Alnus glutinosa* darstellbar, ist eine rothbraune, in kochendem Wasser und in verdünntem Alkohol leicht lösliche Masse. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Erlenroth: $C^{23}H^{22}O^8$, und Traubenzucker gebildet.

Tormentillgerbsäure findet sich neben geringen Mengen von Ellagsäure und Chinovasäure in der Wurzel von *Potentilla Tormentilla*. Sie ist eine amorphe, gelblichröthliche, in Wasser leicht lösliche Masse, welche durch verdünnte Säuren in Tormentillroth und Zucker gespalten wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Hopfengerbsäure: $C^{25}H^{24}O^{13}$. Die Gerbsäure der Hopfenzapfen bildet ein rehfarbiges, in Wasser, verdünntem Alkohol und Essigäther leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung fällt Eiweiss, macht Leimlösung opalisirend,

---

Auch Färbungen des Thees mit Berlinerblau, Curcuma und Indigo, Graphit, Campechenholzextract etc. kommen bisweilen vor.

Die Gegenwart von Catechu macht sich in dem Thee zunächst durch den Geschmack und die mehr oder minder rothbraune Färbung des heissen wässerigen Auszugs bemerkbar; echter Thee liefert unter den gleichen Bedingungen einen weit weniger gefärbten, nur gelblichen oder bräunlichgelben Aufguss. Der heiss bereitete wässerige Auszug des echten Thees erleidet ferner durch Bleiacetat eine schmutziggelbe, catechuhaltiger dagegen eine rothbraune Fällung. Man benutze hierzu ein Vergleichsobject von notorisch gutem Thee.

ohne jedoch eine Fällung zu verursachen, und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in amorphes, zimmtbraun gefärbtes Hopfenroth: $C^{19}H^{14}O^{8}$, und Traubenzucker. Das Hopfenroth wird durch schmelzendes Kalihydrat in Phloroglucin und Protocatechusäure übergeführt.

Ueber das Nucitannin, welches sich neben Ellagsäure und Gallussäure in den Wallnussschalen finden soll, ebenso wie über die Rheumgerbsäure und viele andere Gerbstoffe ist bisher nichts Zuverlässiges bekannt.

Ueber Catechugerbsäure und über Kinogerbsäure s. S. 1194 u. f.

K. Flechtensäuren.

Von den Säuren, welche in einigen Flechtenarten vorkommen, den sogenannten Flechtensäuren, sind bereits S. 460 die Roccellsäure: $C^{17}H^{32}O^{4}$, und S. 1010 die Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$, erwähnt worden. Im Nachstehenden sollen noch einige andere derartige Säuren, die ihrer chemischen Constitution nach zu den aromatischen Verbindungen zählen, eine kurze Besprechung finden. Diese Flechtensäuren lassen sich den betreffenden Flechten durch Aether, Chloroform oder Benzol entziehen.

Lecanorsäure: $C^{16}H^{14}O^{7} + H^{2}O$ (Orsellsäure, Diorsellinsäure), findet sich in mehreren Flechten der Gattungen *Roccella*, *Lecanora* und *Variolaria* (namentlich *R. tinctoria*), denen sie durch Extrahiren mit Aether entzogen wird. Sie krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen, bei 153° C. schmelzenden Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser oder ätzenden Alkalien wird sie in 2 Mol. Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$ (s. S. 1010), zerlegt. Bei der trockenen Destillation liefert sie Orcin (s. S. 943). Eisenchlorid färbt die weingeistige Lösung der Lecanorsäure, ebenso wie die der Orsellinsäure, dunkel purpurroth.

Erythrin: $C^{20}H^{22}O^{10} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$ (Erythrinsäure, Diorsellinsäure-Erythritäther), ist in *Roccella fuciformis* und vielleicht auch noch in einigen anderen Flechten enthalten, welchen es durch Extraction mit kalter Kalkmilch entzogen wird. Das Erythrin krystallisirt in sternförmig gruppirten, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure (siehe S. 1010) und Pikroerythrin: $C^{12}H^{16}O^{7} + H^{2}O$ (Orsellinsäure-Erythritäther), welches bei anhaltendem Kochen weiter in Erythrit: $C^{4}H^{10}O^{4}$, und Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$, gespalten wird. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Erythrins purpurroth.

Evernsäure: $C^{17}H^{16}O^{7}$, kommt in *Evernia Prunastri* vor und wird daraus durch Ausziehen mit Kalkmilch und Ausfällen mit Salzsäure gewonnen. Sie bildet kleine, weisse, bei 164° C. schmelzende Krystalle, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt sie in Everninsäure: $C^{9}H^{10}O^{4}$, und Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$. Die Everninsäure krystallisirt in farblosen, bei 157° C. schmelzenden Nadeln. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie CO^{2} und Orcin.

α-Usninsäure: $C^{18}H^{16}O^{7}$, gehört zu den verbreitetsten Flechtensäuren. Sie findet sich in den verschiedenen Vertretern der Gattungen *Usnea*, *Cladonia*,

Ramalina, *Parmelia*, *Lecanora*, *Evernia*, *Biatora* und *Lecidia*, denen sie durch Aether entzogen wird. Die Usninsäure krystallisirt in gelben, glänzenden, bei 196° C. schmelzenden Nadeln oder Blättchen. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol, selbst auch beim Kochen, schwer löslich. Eisenchlorid färbt ihre Lösung nicht. Bei der trockenen Destillation, sowie beim Kochen mit Kalilauge, liefert sie Betaorcin (s. S. 944). Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht die α-Usninsäure in Usnolsäure: $C^{18}H^{16}O^7$, über, welche gelbliche, bei 210° C. schmelzende Prismen bildet.

Isomer mit der Usninsäure und in dem Verhalten ihr sehr ähnlich ist die gelbgefärbte, in *Cladonia rangiferina* vorkommende β-Usninsäure (Cladonsäure, Cladoninsäure), welche jedoch schon bei 175° C. schmilzt. Auch die in *Usnea barbata* und *Zeora sordida* vorkommende, gelbgefärbte, bei 195° C. schmelzende Carbousninsäure: $C^{19}H^{16}O^8$, ebenso die in *Lecanora atra*, *Stereocaulon vesuvianum* und vielen anderen Flechten enthaltene farblose, bei 195° C. schmelzende Atranorsäure: $C^{19}H^{18}O^8$, sowie die gelbe, bei 204° C. schmelzende Pinastrinsäure: $C^{10}H^8O^3$, der *Cetraria pinastri* sind der Usninsäure sehr ähnlich.

Vulpinsäure: $C^{19}H^{14}O^5$ oder $O\left\langle\begin{matrix} C{=}C{<}\begin{matrix}C^6H^5\\ CO.OCH^3\end{matrix} \\ | \\ C{=}C{<}\begin{matrix}CO.OH\\ C^6H^5\end{matrix}\end{matrix}\right.$, Methylpulvinsäure, findet sich in *Cetraria* s. *Evernia vulpina*, in *Calycium chlorinum Körber* und *Stenhamari*, in *Cyphelium chrysocephalum*, nicht dagegen in *Parmelia parietina*; sie kann diesen Flechten durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entzogen werden. Synthetisch wird die Vulpinsäure erhalten, indem man eine Lösung von 23 g Natrium in absolutem Alkohol mit 73 g Oxalsäure-Aethyläther und 120 g Benzylcyanid: $C^6H^5.CH^2{-}CN$, im Wasserbad erwärmt und alsdann das gebildete Nitril $C^{18}H^{12}N^2O^2$, durch Essigsäure abscheidet. Letzteres geht durch Kochen mit Schwefelsäure von 60 Proc. in Pulvinsäureanhydrid über, welches durch Erwärmen mit einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol in Vulpinsäure verwandelt wird. Die Vulpinsäure krystallisirt in gelben, durchsichtigen, giftig wirkenden, sublimirbaren Prismen, die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind. Sie schmilzt bei 148° C. Beim Kochen mit Barythydrat spaltet sie sich in Phenylessigsäure (s. S. 984), Oxalsäure und Methylalkohol; beim Kochen mit Kalkmilch in Methylalkohol und Pulvinsäure: $C^{18}H^{12}O^5$; beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Methylalkohol, Kohlensäureanhydrid und die in farblosen, bei 154° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Oxatolylsäure: $C^{16}H^{16}O^3$. Letztere zerfällt durch starke Kalilauge in Oxalsäure und Toluol. Durch Erhitzen auf 200° geht die Vulpinsäure unter Abspaltung von Methylalkohol in das hellgelbe, bei 220° C. schmelzende Pulvinsäureanhydrid: $C^{18}H^{10}O^4$, über, welches durch Kochen mit Kalkmilch in orangefarbene, bei 215,5° C. schmelzende Pulvinsäure: $C^{18}H^{12}O^5$, verwandelt wird.

Aethylpulvinsäure: $C^{20}H^{16}O^5$, findet sich in *Physcia medians* und *Callopisma vitellinum*; gelbe, bei 127,5° C. schmelzende Tafeln. In naher Beziehung zur Aethylpulvinsäure steht die Rhizocarpsäure: $C^{26}H^{20}O^6$, welche durch Kochen mit wenig Essigsäureanhydrid in erstere übergeht. Dieselbe kommt neben der farblosen, glänzenden, bei 144,5° C. schmelzenden Pleopsidsäure in *Pleopsidium chlorophanum* vor. Sie findet sich ferner in *Rhizocarpon geographicum* und *Raphiospora flavovirescens*; gelbe, bei 178° C. schmelzende, rhombische Prismen.

In Beziehung zur Vulpinsäure scheint auch das Calycin: $C^{18}H^{12}O^5$, der *Lepra candelaris*, *L. chlorina*, *Callopisma vitellinum*, *Chyalolechia aurella*,

Physcia medians und *Candelaria concolor* zu stehen; ziegelrothes, bei 242 bis 245° C. schmelzendes Krystallpulver, welches beim Kochen mit starker Kalilauge Oxalsäure und α-Toluylsäure (s. S. 984) liefert.

Die farblose, in Wasser schwer lösliche Parellsäure: $C^9H^6O^4$, welche neben Lecanorsäure in *Lecanora Parella* enthalten ist; die farblose, bei 186° C. schmelzende, beim Kochen mit Kalkmilch in CO^2 und β-Orcin (s. S. 944) zerfallende Barbatinsäure: $C^{19}H^{20}O^7$ (Usnetinsäure), der *Usnea barbata*; die farblose Lobarsäure: $C^{34}H^{32}O^{10}$, der *Parmelia saxatilis*, und die weisse, beim Erhitzen in Oxalsäure und Orcin zerfallende Patellarsäure: $C^{17}H^{20}O^{10}$, der *Patellaria scruposa*; die rubinrothe, bei 200° C. schmelzende Solorinsäure: $C^{15}H^{14}O^5$, der *Solorina crocea*; die in farblosen, seideglänzenden, bei 264° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Psoromsäure der *Psoroma crassum* und des *Rhizocarpon geographicum*; die farblose, bei 178° C. schmelzende Nadeln bildende Coccellsäure: $C^{20}H^{22}O^7$, der *Cladonia coccifera*, die bei 113,5° C. schmelzende Haematommsäure: $C^{11}H^{12}O^5$, der *Haematomma coccineum* und *Physcia caesia*, die weisse, bei 200° C. schmelzende Stereocaulsäure aus *Stereocaulon alpinum* und *Lepra chlorina*, sowie verschiedene andere Flechtensäuren, sind bisher nur wenig studirt.

Cetrarsäure: $C^{18}H^{16}O^8$ (Cetrarin), nach Hilger und Buchner $C^{30}H^{30}O^{12}$, kommt neben Lichenstearinsäure: $C^{14}H^{24}O^3$, in der als isländisches Moos bekannten Flechte *Cetraria islandica* vor. Zu ihrer Darstellung extrahirt man die Flechte mit kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium, fällt den Auszug nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag zur Entfernung der Lichenstearinsäure wiederholt mit Alkohol von 42 bis 45 Proc. aus. Die Cetrarsäure ist ein weisses, krystallinisches, bitter schmeckendes Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol ist. Bei Erhitzen zersetzt sie sich.

Die Lichenstearinsäure: $C^{14}H^{24}O^3$, nach Hilger und Buchner $C^{41}H^{74}O^9(CO.OH)^2$, bildet glänzende, bei 120° C. schmelzende, nicht bitter schmeckende Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Zeorin: $C^{13}H^{22}O$, und Sordidin: $C^{13}H^{10}O^8$, finden sich in *Zeora sordida*, *Z. sulfurea* und *Physcia caesea*. Das Zeorin bildet glänzende, weisse Doppelpyramiden, die bei 249° C. schmelzen und in Aetzalkalien unlöslich sind. Das Sordidin krystallisirt in farblosen, sublimirbaren, bei 180° C. schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Zeorin kommt auch in *Haematomma coccin.* und *Placodium saxicolum* vor.

Als ein Homologes des Zeorins ist vielleicht das Barbatin: $C^9H^{14}O$, der *Usnea barbata* zu betrachten; farblose, bei 209° C. schmelzende Nadeln. Parmelin: $C^{16}H^{16}O^7$, neben Vulpinsäure in *Parmelia perlata* enthalten, bildet farblose, bei 187° C. schmelzende, octaëdrische Krystalle.

Physcion: $C^{15}H^9O^4.OCH^3$, Chrysophyscin, ist der Farbstoff der gelben Wandflechte *Parmelia parietina* (früher für Chrysophansäure gehalten). Dasselbe wird der Flechte, neben Physcianin und Physciol, durch Aether entzogen. Das Aetherextract wird zur Gewinnung des Physcion zunächst mit Petroleumäther, dann mit Sodalösung, welche Physcianin und Physciol löst, ausgekocht und das Ungelöste schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Das Physcion bildet glänzende, ziegelrothe, bei 207° C. schmelzende Nadeln, welche

sich in Natronlauge mit kirschrother Farbe, unter Abscheidung eines dunkelblauen Niederschlags, lösen.

Physcianin: $C^9H^9O^3.OCH^3$, und Physcion: $C^7H^8O^3$, werden aus obigem Sodaauszug durch Salzsäure abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Das Physcianin bildet farblose, bei 143° C. schmelzende Prismen, die in kochendem Wasser sehr schwer löslich sind, das Physcion farblose, bei 107° C. schmelzende Nadeln, welche sich leicht in kochendem Wasser lösen.

L. Pyridinbasen.

Die zur Gruppe der Pyridinbasen gehörenden Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-5}N$. Dieselben finden sich in den theerartigen Producten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger, kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, wie z. B. des Torfs, der Braunkohlen, der bituminösen Schiefer, der Steinkohlen und besonders der Knochen (durch Einwirkung des hierbei gebildeten Ammoniaks und Methylamins auf das als Zersetzungsproduct der Fette auftretende Acroleïn). Sie treten ferner auf als Zersetzungsproducte einiger Alkaloïde. Auch im Tabaksrauch und in den Röstproducten des Caffees kommen Pyridinbasen vor. Synthetisch sind einige derselben aus den Aldehydammoniaken der Fettreihe dargestellt worden (s. unten). Die dieser Gruppe von Basen angehörenden Verbindungen sind:

Pyridin: C^5H^5N,	Parvoline: $C^9H^{13}N$,
Picoline: C^6H^7N,	Corindine: $C^{10}H^{15}N$,
Lutidine: C^7H^9N,	Rubidine: $C^{11}H^{17}N$,
Collidine: $C^8H^{11}N$,	Viridine: $C^{12}H^{19}N$.

Synthetisch können Pyridinbasen auf folgende Weise gewonnen werden:

1. Durch trockene Destillation von Acroleïnammoniak oder durch Erhitzen von Acroleïn und Ammoniak:

$$\underset{\text{Acroleïn}}{2\,C^3H^4O} + NH^3 = 2\,H^2O + \underset{\beta\text{-Picolin.}}{C^6H^7N}$$

β-Picolin entsteht auch durch Erhitzen von Tribrompropan: $C^3H^5Br^3$, mit alkoholischem Ammoniak auf 250° C.:

$$2\,C^3H^5Br^3 + 7\,NH^3 = 6\,NH^4Br + C^6H^7N,$$

sowie durch Erhitzen von Glycerin, Acetamid und P^2O^5 am Rückflusskühler.

2. Durch Erhitzen von Aldehydammoniak: $C^2H^4O.NH^3$, in alkoholischer Lösung auf 120 bis 130° C., oder von Aldehydammoniak mit Aldehyd:

$$C^2H^4O.NH^3 + \underset{\text{Aldehyd}}{3\,C^2H^4O} = 4\,H^2O + \underset{\text{Collidin.}}{C^8H^{11}N}$$

Collidin entsteht auch durch Erhitzen von Aethylidenchlorid: CH^3-CHCl^2, mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 160° C.:

$$4\,C^2H^4Cl^2 + 9\,NH^3 = C^8H^{11}N + 8\,NH^4Cl.$$

3. Durch Erhitzen von Pyrrol mit Natriummethylat und Methylenjodid über 200° C.:

$$C^4H^4NH + 2CH^3.ONa + CH^2J^2 = 2NaJ + 2CH^3.OH + C^5H^5N$$

Pyrrol — Pyridin.

Wird Pyrrol unter den gleichen Bedingungen mit Chloroform oder Bromoform erhitzt, so wird Monochlor-, bezüglich Monobrompyridin gebildet.

4. Durch Einwirkung von 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Aldehydammoniak auf 1 Mol. Acetessigäther entsteht Lutidincarbonsäureäther, aus welchem durch Verseifung mit Kalilauge und darauf folgende Destillation der Lutidincarbonsäure mit Aetzkalk Lutidin gewonnen werden kann:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \end{array} + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \\ NH^3 \end{array} + \begin{array}{l} CH^2—CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO—CH^3 \end{array} = \begin{array}{l} \quad CH^3 \\ \quad | \\ CH—C=C—CO.OC^2H^5 \\ \| \qquad\quad | \\ CH—N=C—CH^3 \end{array} \begin{array}{l} + 3H^2O \\ + 2H \end{array}.$$

Acetessigäther — Lutidincarbonsäureäther

5. Durch Erwärmen von 2 Mol. Acetessigäther mit 1 Mol. eines Aldehyds und 1 Mol. Ammoniak in alkoholischer Lösung entstehen hydrirte Dicarbonsäureäther von Pyridinbasen:

$$\begin{array}{l} C^2H^5O.OC—CH^2 \\ \qquad\quad | \\ {}^3HC—CO \end{array} + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ COH \\ NH^3 \end{array} + \begin{array}{l} CH^2—CO.OC^2H^5 \\ | \\ CO—CH^3 \end{array}$$

Acetessigäther — Acetessigäther

$$= \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ C^2H^5O.OC—C—CH—C—CO.OC^2H^5 \\ \qquad\qquad \| \qquad\quad \| \\ \qquad {}^3HC—C—NH—C—CH^3 \end{array} + 3H^2O.$$

Hydrocollidindicarbonsäureäther

Letzterer Aether spaltet bei der Behandlung mit salpetriger Säure zwei Atome Wasserstoff ab und geht hierdurch in Collidindicarbonsäureäther über, aus welchem dann das Collidin selbst dargestellt werden kann (vergl. 4.).

6. Wird salzsaures Pentamethylendiamin (s. S. 672) der trockenen Destillation unterworfen, so wird Piperidin (Hexahydropyridin) gebildet, welches durch vorsichtige Oxydation (s. Piperidin) in Pyridin verwandelt werden kann:

$$CH^2\langle\begin{array}{l} CH^2—CH^2—NH^2 \\ CH^2—CH^2—NH^2 \end{array} + HCl = NH^4Cl + CH^2\langle\begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ CH^2—CH^2 \end{array}\rangle NH$$

Pentamethylendiamin — Piperidin

$$CH^2\langle\begin{array}{l} CH^2—CH^2 \\ CH^2—CH^2 \end{array}\rangle NH + 3O = 3H^2O + CH\langle\!\langle\begin{array}{l} CH=CH \\ CH—CH \end{array}\rangle\!\rangle N.$$

Soweit diese Basen sich nicht auf synthetischem Wege oder durch Zersetzung von Alkaloïden darstellen lassen, werden dieselben aus den Producten der trockenen Destillation der Knochen, dem animalischen Theer, *Oleum animale foetidum*, gewonnen. Zu diesem Zweck schüttelt man den animalischen Theer mit verdünnter Salzsäure, zerlegt die in Lösung gehenden salzsauren Salze jener Basen durch Aetzkali und sucht die hierdurch wieder abgeschiedenen freien Basen durch oft wiederholte, fractionirte Destillation von einander zu scheiden.

Eigenschaften. Die Pyridinbasen sind farblose, stark alkalisch reagirende, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Die kohlenstoffärmeren Basen sind in Wasser leicht löslich, die kohlenstoffreicheren lösen sich in Wasser nur wenig oder gar nicht auf. Mit Säuren verbinden sie sich, ähnlich wie die Aminbasen (siehe S. 663),

durch directe Addition, ohne Abspaltung von Wasser, zu Salzen. Mit Alkyljodid vereinigen sie sich, entsprechend den tertiären Monaminen (siehe S. 663), zu Alkylammoniumjodiden, aus denen Aetzalkalien die betreffenden Basen nicht abscheiden, wogegen frisch gefälltes Silberoxyd dieselben in stark kaustische, den Tetraalkylammoniumhydroxyden entsprechende Basen überführt, z. B.:

$$C^5H^5N + C^2H^5J = C^5H^5N . C^2H^5 . J,$$
$$2[C^5H^5N . C^2H^5 . J] + Ag^2O + H^2O = 2AgJ + 2[C^5H^5N . C^2H^5 . OH].$$

Werden die Additionsproducte der Pyridinbasen mit Jodalkylen auf 290° C. erhitzt, so entstehen durch Umlagerung alkylirte Pyridine, z. B.:

$$C^5H^5N . C^2H^5J = C^5H^4(C^2H^5)N, HJ.$$

Durch Salpetersäure oder Chromsäure werden die Pyridinbasen nur wenig oder gar nicht angegriffen. Durch Kaliumpermanganat werden die alkylirten Pyridine in Pyridincarbonsäuren übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Picolin}}{C^5H^4(CH^3)N} + 3O = \underset{\text{Pyridincarbonsäure}}{C^5H^4N{-}CO . OH} + H^2O.$$

Pyridin: C^5H^5N, findet sich in kleiner Menge im rohen Amylalkohol und im rohen Salmiakgeist. Es kommt ferner vor im Thieröl, im Steinkohlentheer, im Braunkohlentheer, in den Producten der trockenen Destillation einiger bituminöser Schiefer und des Torfs, in den Destillationsproducten einiger Alkaloïde mit Kalihydrat, im Tabaksrauch, in den Röstproducten des Caffees etc. Es entsteht bei der trockenen Destillation der Pyridinmono-, di- und tricarbonsäuren mit Aetzkalk; beim Kochen von Piperidin (s. dort) mit Silberoxyd oder beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure; beim Leiten von Acetylen und Cyanwasserstoff durch ein glühendes Rohr (?); beim Leiten von Nicotin durch glühende Röhren, beim Leiten von Aethylallylamin über Bleioxyd bei 400 bis 500° C.; beim Erhitzen von Pyrrol mit Natriummethylat und Methylenjodid (siehe oben); bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsulfat und etwas Schwefelsäure (neben homologen Basen); beim Erhitzen von Succinimid oder Glutarsäureimid mit Zinkstaub; bei der Destillation von Salpetersäure-Isoamyläther mit P^2O^5 etc. Zu seiner Darstellung dienen die flüchtigeren Antheile des animalischen Theers, sowie die Schwefelsäure, die zum Reinigen des Steinkohlentheeröls diente.

Das Pyridin bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, widrigscharfem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether mit stark alkalischer Reaction. Lackmuspapier wird daher durch Pyridinlösung gebläut, Phenolphtaleïn dagegen nicht geröthet. Das Pyridin siedet bei 116,7° C. Seine Dämpfe brennen mit russender Flamme. Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,980. Im reinen Zustand erleidet es bei der Aufbewahrung keine Veränderung. In starker Kali- oder Natronlauge ist das Pyridin nicht löslich, durch Zusatz von Aetzkali oder Aetznatron wird es daher aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden.

Das Pyridin ähnelt in vieler Beziehung dem Ammoniak. Beim Annähern von Salzsäure bildet es Nebel. In den Lösungen der meisten Metallsalze, mit Ausnahme von Bleiacetat- und Magnesiumsulfatlösung, ruft es Fällungen hervor. Kupfersulfatlösung wird durch Pyridin zunächst gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuss des Fällungsmittels mit tief blauer Farbe wieder auf. Jod-Jodkaliumlösung bewirkt in wässeriger Pyridinlösung

eine Abscheidung von braunen, grünschillernden Nadeln: $C^5H^5N, HJ.J^4$, Bromwasser eine Fällung eines sehr unbeständigen, orangegelben Additionsproducts. Auch Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Chlorzink, Cadmiumchlorid, Cadmiumjodid, Platinchlorid etc. rufen schwer lösliche, krystallinische Fällungen hervor.

Mit Wasser bildet das Pyridin ein Hydrat: $C^5H^5N + 3H^2O$, welches eine wasserhelle, bei 92 bis 93° C. unzersetzt siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,0219 darstellt. Concentrirte Salpetersäure und Chromsäure wirken auch in der Wärme nicht auf Pyridin ein. Kaliumpermanganatlösung wird in der Kälte durch Pyridin nicht verändert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in Piperidin: $C^5H^{11}N$, durch Jodwasserstoff bei 300° C. in Normal-Pentan: C^5H^{12}, und Ammoniak über. Durch Einwirkung von Natrium geht das Pyridin in Dipyridin: $C^{10}H^{10}N^2$, eine farblose, bei 290° C. siedende Flüssigkeit, γ-Dipyridyl: $C^{10}H^8N^2$, fettglänzende, bei 114° C. schmelzende Tafeln, und Isonicotin: $C^{10}H^{14}N^2$ (siehe dort), über.

Zur Erkennung des Pyridins (und der Pyridinbasen) dient der Geruch und die Fällbarkeit (selbst in sehr verdünnten Lösungen) durch Quecksilberchlorid-, Cadmiumchlorid- und Cadmiumjodidlösung (s. unten). Erwärmt man ferner einen Tropfen Pyridin mit der gleichen Menge Jodmethyl gelinde in einem Reagensglas und rührt alsdann das gebildete Jodid mit etwas gepulvertem Aetzkali und wenig Wasser zu einem dicken Brei an, so entwickelt sich beim gelinden Erhitzen ein sehr charakteristischer, an Isonitrile und Senföle erinnernder Geruch (Hofmann).

Anwendung. Das Pyridin dient im reinen Zustand als Arzneimittel (gegen Asthma), im rohen Zustand zur Denaturirung des Alkohols (s. S. 206).

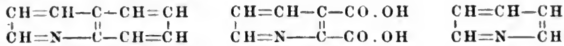
Prüfung. Die Reinheit des arzneilich angewendeten Pyridins ergiebt sich durch die Farbe, die Unveränderlichkeit im Licht, den Siedepunkt, das specifische Gewicht und die vollständige Flüchtigkeit. Die wässerige, 1 : 10 bereitete Lösung werde durch Phenolphtaleïnlösung nicht geröthet (Ammoniak etc.), dagegen müssen 5 ccm einer 1 : 10 bereiteten wässerigen Lösung durch zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) dauernd oder doch mindestens eine Stunde lang geröthet werden. 1 ccm Pyridin (0,98 g), in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, erfordern zur Neutralisation 12,4 ccm Normal-Salzsäure. Als Indicator lässt sich Cochenille- oder Campechenholztinctur, sowie Dimethylamidoazobenzol (s. I. anorgan. Theil, S. 592) benutzen.

Salze des Pyridins. $C^5H^5N.HCl$ und C^5H^5N, HBr sind zerfliessliche, krystallinische Massen; C^5H^5N, HJ bildet tafelförmige, in Wasser und in Alkohol sehr leicht lösliche, nicht zerfliessliche Krystalle; auch das Nitrat: C^5H^5N, HNO^3, und das Sulfat: C^5H^5N, H^2SO^4, sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Aether jedoch nicht löslich.

Das Pyridinplatinchlorid: $(C^5H^5N, HCl)^2 + PtCl^4$, bildet platte, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche, bei 236° C. schmelzende Prismen; das Pyridingoldchlorid: $C^5H^5N, HCl + AuCl^3$, gelbe, schwer lösliche Nadeln; das Pyridincadmiumchlorid: $(C^5H^5N)^2CdCl^2$, das Pyridincadmiumjodid: $(C^5H^5N)^2CdJ^2$ (aus Pyridin und $CdCl^2$, bezw. CdJ^2) und das Pyridinzinkchlorid: $(C^5H^5N)^2ZnCl^2$, bilden weisse, schwer lösliche Nadeln. Das Pyridinquecksilberchlorid: $C^5H^5N, HgCl^2$ (aus Pyridin und alkoholischer Quecksilberchloridlösung) und $C^5H^5N, HCl + 2HgCl^2$ (aus salzsaurem Pyridin und $HgCl^2$) scheidet sich in schwer löslichen, weissen Krystallen aus.

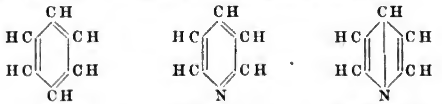
Als tertiäre Base verbindet sich das Pyridin mit 1 Mol. Jodalkyl; die so entstehenden Pyridinammoniumjodide liefern mit feuchtem Silberoxyd Pyridinammoniumhydroxyde (s. oben), mit concentrirter Kalilauge erhitzt, alkylsubstituirte Dihydropyridine, trocken auf 290° C. erhitzt, alkylirte Pyridine (s. oben).

Die Constitution des Pyridins ist der des Benzols sehr ähnlich, wie aus seinem chemischen Verhalten und aus seiner Bildungsweise aus Pentamethylendiamin, bez. Piperidin (s. oben), sowie aus Chinolin hervorgeht. Aus letzterem, welches seiner Constitution nach genau bekannt ist (s. dort), entsteht durch Oxydation Pyridindicarbonsäure, ähnlich wie aus Naphtalin durch Zerstörung eines Benzolkerns Phtalsäure gebildet wird. Die so gebildete Pyridinsäure kann dann leicht durch Erhitzen mit Aetzkalk in Pyridin verwandelt werden:



Chinolin — Pyridindicarbonsäure — Pyridin.

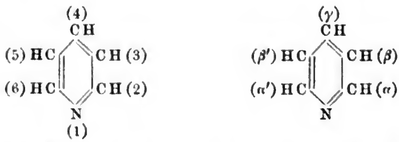
Das Pyridin kann hiernach als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine dreiwerthige CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist:



Benzol — Pyridin (I) — Pyridin (II).

Manche Umsetzungen und Bildungsweisen des Pyridinkerns finden eine einfachere Erklärung in der Annahme, dass in dem Pyridin das Stickstoffatom mit dem gegenüberliegenden (in der Para-Stellung befindlichen) Kohlenstoffatom verbunden ist, entsprechend obiger Formel II. Neuerdings nimmt man in dem Pyridinkern auch diagonale, bezüglich centrische Bindungen, wie in der Claus'schen, bezüglich Baeyer'schen Benzolformel (s. S. 875), an.

Wird in dem Pyridin ein Atom Wasserstoff durch ein anderes einwerthiges Element oder durch eine einwerthige Gruppe substituirt, so sind je nach der Stellung derselben zum Stickstoffatom drei Isomere möglich. Diese drei Isomeren werden, ähnlich wie beim Benzol, als Ortho- (1,2 und 1,6), Meta- (1,3 und 1,5) und als Para-Verbindungen (1,4), oder als α-, β-, γ-Substitutionsproducte unterschieden:

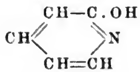


Die Zahl der Isomeren, welche sich vom Pyridin ableiten, wächst schnell mit der Zahl der Substituenten, so dass schon sechs Disubstitutionsproducte bei gleichen (α, β; α, γ; α, β'; α, α'; β, γ; β, β'), zehn Substitutionsproducte bei verschiedenen Substituenten existiren.

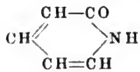
Substitutionsproducte des Pyridins. Das Pyridin und seine Homologen werden nur schwierig durch directe Einwirkung von Halogenen und von Schwefelsäure substituirt. Nitropyridine sind bisher direct überhaupt nicht erhalten worden.

Das α-, β- und γ-Chlorpyridin: C^5H^4ClN, ebenso das β-Brompyridin: C^5H^4BrN, bilden farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeiten. Das γ-Jodpyridin bildet weisse, krystallinische, bei 100° C. schmelzende Massen.

Oxypyridine. Die Oxypyridine entsprechen in ihrem Verhalten den Phenolen der Benzolreihe, und zwar besonders den Amidophenolen, indem sie sowohl basischen, als auch sauren Charakter zeigen. Mit der Zahl der eintretenden Hydroxylgruppen wird der basische Charakter abgeschwächt, der saure dagegen erhöht. Die Oxypyridine entstehen leicht aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von CO^2 aus der Carboxylgruppe. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid meist roth gefärbt. Die Constitution dieser Oxypyridine entspricht entweder der wirklicher Hydroxylderivate, oder der von Ketonabkömmlingen. Letztere werden als „Pyridone“ bezeichnet:



α-Oxypyridin



α-Pyridon.

Umlagerungen der Oxypyridine in die Pyridone finden häufig statt; einige Oxyderivate sind sogar in beiden Modificationen bekannt.

α-Oxypyridin oder α-Pyridon: $C^5H^4(OH)N$, $(N:OH = 1:2)$, entsteht durch Erhitzen von Oxychinolinsäure und von Oxynicotinsäure. Leicht lösliche, bei 106 bis 107° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

β-Oxypyridin: $C^5H^4(OH)N$, $(N:OH = 1:3)$, aus β-Pyridinsulfosäure durch Schmelzen mit KOH gebildet, krystallisirt in Nadeln, die bei 124,5° C. schmelzen. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

γ-Oxypyridin: $C^5H^4(OH)N + H^2O$, $(N:OH = 1:4)$, durch Erhitzen von Ammonchelidonsäure (siehe S. 661) auf 230° C. entstehend, bildet farblose Tafeln, die wasserfrei bei 148° C. schmelzen. Wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt.

Dioxypyridine: $C^5H^3(OH)^2N$, und Trioxypyridine: $C^5H^2(OH)^3N$, sind bisher nur wenig bekannt.

Pyridinbetaïn: $C^7H^7NO^2 + H^2O$ oder $C^5H^5N{<}{}^{CH^2}_{CO}{>}O + H^2O$, entsteht als salzsaures Salz beim Erhitzen von 1 Thl. Pyridin mit 2 Thln. Monochloressigsäure im Wasserbad. Letzteres $(C^7H^7NO^2, HCl)$ bildet glänzende, bei 202° C. schmelzende, rhombische Tafeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Die wässerige Lösung des Hydrochlorids färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam blau. Diese Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, tritt jedoch beim Erwärmen wieder ein. Das freie Pyridinbetaïn (durch Ag^2O abgeschieden) bildet hygroskopische Tafeln. Das Platindoppelsalz: $(C^7H^7NO^2 . HCl)^2PtCl^4$, bildet orangerothe, derbe, bei 211° C. schmelzende Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 165° C.

Pyridincholin wird als Hydrochlorid: $C^5H^5N(C^2H^4 . OH)Cl$, erhalten bei achtstündigem Erhitzen gleicher Theile Pyridin und Aethylenchlorhydrin. Farblose, zerfliessliche Prismen. Das Platindoppelsalz des Pyridincholins geht bei ½stündigem Kochen mit Salpetersäure von 1,48 specif. Gewicht in das

Platindoppelsalz des stark giftigen Pyridinmuscarins: $[C^5H^5N.C^2H^3(OH)^2Cl]^2PtCl^4$, über. Letzteres bildet schwer lösliche, orangegelbe Nadeln. Durch Oxydation mit Chromsäure wird das Pyridincholin in Pyridinbetaïn verwandelt.

Trigonellin: $C^7H^7NO^2 + H^2O$ oder $C^5H^4<\begin{smallmatrix}CO—\\N(CH^3)\end{smallmatrix}>O + H^2O$ (Methylbetaïn der Nicotinsäure), findet sich in dem Samen von *Trigonella foenum graecum* (0,13 Proc.), sowie in den Erbsen und in dem Hanfsamen. Zur Darstellung desselben werden die gepulverten Samen mit Alkohol von 70 Proc. extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit mit Bleiessig und Soda ausgefällt und das Filtrat durch H^2S entbleit. Nach dem Eindampfen zum dünnen Syrup wird hierauf das Trigonellin durch concentrirte Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (nach dem Ansäuern mit H^2SO^4) ausgefällt und das allmälig ausgeschiedene Doppelsalz durch Ag^2O zerlegt (vergl. Muscarin). Synthetisch wird das Trigonellin erhalten, indem man Nicotinsäure mit einem Molecül KOH zur Trockne verdampft und den Rückstand mit überschüssigem CH^3J auf 150° C. erhitzt. Das hierbei gebildete Jodmethylat des Nicotinsäuremethyläthers: $C^5H^4N—CO.OCH^3 + CH^3J$, wird sodann mit feuchtem Ag^2O digerirt und das Filtrat vorsichtig eingedampft. Das Trigonellin bildet farblose, in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol lösliche Nadeln, die wasserfrei bei 218° C. schmelzen. In Aether und in Chloroform ist es nicht löslich. Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen. Das Golddoppelsalz: $C^7H^7NO^2, HCl + AuCl^3$, schmilzt bei 198° C.

Das Methylbetaïn der Picolinsäure: $C^7H^7NO^2$, aus Picolinsäure entsprechend dem Trigonellin dargestellt, bildet zerfliessliche Nadeln.

Stachhydrin: $C^{17}H^{13}NO^2$, ist in geringer Menge in den Knollen von *Stachys tuberifera* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahirt man die zerkleinerten Knollen in der Wärme mit Alkohol von 90 Proc., löst das von Alkohol befreite Extract in Wasser, fällt es mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit H^2S und dampft nach abermaligem Filtriren zum Syrup ein. Letzteren extrahirt man hierauf mit Alkohol in der Wärme und scheidet aus diesem Auszug das Stachhydrin durch alkoholische Quecksilberchloridlösung aus. Das aus dem Stachhydrinquecksilberchlorid durch Einwirkung von H^2S erhaltene Stachhydrinhydrochlorid: $C^7H^{13}NO^2, HCl$, bildet farblose, luftbeständige, leicht lösliche Prismen. Das Platindoppelsalz: $(C^7H^{13}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, krystallisirt in orangerothen, rhombischen Tafeln, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Das Golddoppelsalz: $C^7H^{13}NO^2, HCl + AuCl^3$, bildet kleine, gelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen.

Von dem Pyridin leiten sich durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe CO.OH eine Anzahl von Säuren, „Pyridincarbonsäuren“, ab, welche zum Theil in naher Beziehung zu einigen Alkaloiden stehen, aus denen sie durch Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$, HNO^3 und CrO^3 entstehen. Beim Erhitzen mit Aetzkalk liefern sie sämmtlich Pyridin. Diese Pyridincarbonsäuren entstehen durch Oxydation der Alkyl-Pyridine mit Kaliumpermanganat, indem hierbei die Alkylgruppen je in Carboxylgruppen verwandelt werden. Monalkylirte Pyridine, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl-Pyridin liefern hierbei Monocarbonsäuren, die je nach der Stellung der Alkyle α-, β- oder γ-Carbonsäuren des Pyridins bilden. Dialkylirte und trialkylirte Pyridine liefern entsprechend Di- und Tricarbonsäuren. Die alkylirten Pyridine verhalten sich somit hierbei ebenso wie die Alkylbenzole (vergl. S. 881 u. f.). Die

Polycarbonsäuren des Pyridins verlieren beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig CO^2 und gehen hierdurch in Di-, bezüglich Monocarbonsäuren über. Alle Pyridincarbonsäuren, die eine Carboxylgruppe in der α-Stellung (N : CO . OH = 1 : 2) enthalten, auch die Di- und Tricarbonsäuren, geben mit Ferrosulfat rothgelbe Färbungen.

Pyridinmonocarbonsäuren: $C^5H^4N-CO.OH$ (Carbopyridinsäuren), sind in drei Isomeren bekannt. Sie sind fest und krystallisirbar. In Aether sind sie nicht löslich. Sie verbinden sich mit Säuren, Basen und auch mit Alkyljodiden.

1. Nicotinsäure (β- oder Meta-Pyridincarbonsäure, N : CO . OH = 1 : 3) wird erhalten bei der Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat, sowie vom Hydrastin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung; bei der Oxydation des β-Picolins mittelst Kaliumpermanganat; beim Kochen von β-Cyanpyridin: $C^5H^4N.CN$, mit Salzsäure, sowie bei der Oxydation von β-Aethylpyridin mittelst Chromsäure. Am leichtesten wird sie erhalten beim Erhitzen von Chinolinsäure auf 150 bis 160° C. oder mit Salzsäure auf 180° C. Sie bildet farblose, nadelförmige, bei 228° C. schmelzende Krystalle, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser löslich sind.

2. Picolinsäure (α- oder Ortho-Pyridincarbonsäure, N : CO . OH = 1 : 2), durch Oxydation des α-Picolins entstehend, bildet ein Aggregat von feinen, weissen, geruchlosen, sublimirbaren, bei 134,5 bis 136° C. schmelzenden Nadeln, welche leicht löslich in Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind. Durch Ferrosulfat wird ihre wässerige Lösung rothgelb gefärbt (siehe oben).

3. Pyrocinchomersäure (Isonicotinsäure, γ- oder Para-Pyridincarbonsäure, N : CO . OH = 1 : 4), bildet sich beim Schmelzen von Cinchomeronsäure und Lutidinsäure, sowie bei der Oxydation von γ-Methyl- oder Aethylpyridin. Sie verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, und sublimirt in schönen, tafelförmigen Krystallen, welche im verschlossenen Rohr bei 305° C. schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Ihre heisse wässerige Lösung liefert mit Kupferacetat einen grünlichen, krystallinischen Niederschlag.

Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung gehen die drei Pyridincarbonsäuren in die entsprechenden Piperidincarbonsäuren über. Natriumamalgam verwandelt dieselben dagegen in siedender alkalischer Lösung, unter Entwickelung von Ammoniak, in Oxysäuren der Oxalsäurereihe.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Oxy- und Dioxypyridinmonocarbonsäuren sind bisher nur wenige bekannt. Das Gleiche gilt von den alkylirten Pyridinmonocarbonsäuren, den Picolin-, Lutidin-, Collidincarbonsäuren etc.

γ-Oxypicolinsäure: $C^5H^3(OH)N-CO.OH + H^2O$, entsteht beim Erwärmen von Komansäure (s. S. 661) mit Ammoniak; glänzende, bei 250° C. schmelzende Blättchen. α'-Oxynicotinsäure: $C^5H^3(OH)N-CO.OH$, durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aethyläther der Cumalinsäure (s. S. 495) gebildet, krystallisirt in Nadeln, die bei 303° C. schmelzen. Als Dioxyisonicotinsäure: $C^5H^2(OH)^2N-CO.OH$, ist die Citrazinsäure (s. S. 541) anzusehen.

Pyridindicarbonsäuren: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (Dicarbopyridinsäuren), sind in sechs Isomeren bekannt:

1. α, β-**Pyridindicarbonsäure**: N : CO.OH : CO.OH = 1 : 2 : 3 (**Chinolinsäure**), durch Oxydation von Chinolin (synthetisch oder aus Cinchonin oder aus Steinkohlentheer bereitet) mittelst Kaliumpermanganat dargestellt, bildet kurze, glänzende, bei 190 bis 195° C. unter Zersetzung in CO^2 und Nicotinsäure (siehe oben), schmelzende Prismen, welche schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Durch Eisenvitriollösung wird sie röthlich gefärbt. · Mit Kalihydrat geschmolzen, geht sie in **Oxychinolinsäure**: $C^5H^2(OH)N(CO.OH)^2$, über, die durch Fe^2Cl^6 tief roth gefärbt wird.

2. β, γ-**Pyridindicarbonsäure**: N : CO.OH : CO.OH = 1 : 3 : 4 (**Cinchomeronsäure, Beronsäure**), entsteht bei der Oxydation von Chinin und von Cinchonin (neben Pyridintricarbonsäure, Cinchoninsäure und Chinolsäure) mittelst Salpetersäure, bei sechsstündigem Kochen von Berberonsäure (s. unten) mit einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid (2 : 1), sowie durch Oxydation von Isochinolin mit Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt in farblosen, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche bei 259 bis 261° C. unter Zersetzung (CO^2 und Isonicotinsäure) schmelzen. Sie wird durch Eisenvitriollösung nicht gefärbt. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam in siedender alkalischer Lösung) wird sie in die stickstofffreie **Cinchonsäure**: $C^7H^8O^6$, übergeführt. Letztere Verbindung, welche tafelförmige, bei 168,5° C. schmelzende, leicht lösliche Krystalle bildet, zerfällt beim Erhitzen in CO^2, H^2O und **Pyrocinchonsäure**: $C^6H^6O^3$ (Dimethylfumarsäureanhydrid), welche aus Wasser in perlmutterglänzenden, bei 96° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Mit der β, γ-Pyridindicarbonsäure ist die Dicarbonsäure identisch, welche beim Erhitzen von α, β, γ-Pyridintricarbonsäure auf 185 bis 190° C. gebildet wird. Dasselbe gilt für die Säure, welche beim Erhitzen von **Apophyllensäure**: $C^8H^7NO^4$, dem Oxydationsproduct des Cotarnins, mit Salzsäure auf 240 bis 250° C. entsteht.

3. **Isocinchomeronsäure**: N : CO.OH . CO.OH = 1 : 2 : 5 (α, β'-Pyridindicarbonsäure), wird neben der mit ihr isomeren **Lutidinsäure** gebildet bei der Oxydation des zwischen 150 und 170° C. siedenden Antheils des animalischen Theers mittelst Kaliumpermanganat, sowie bei der Oxydation von Aldehydcollidin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Sie krystallisirt in mikroskopischen Blättchen, und zwar aus heisser Lösung mit 1 Mol., aus kalter Lösung mit $1\frac{1}{2}$ Mol. H^2O. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in heissem Wasser. Sie schmilzt bei 236° C. und sublimirt zum Theil unzersetzt. Eisenvitriol färbt ihre Lösung oder die ihrer Salze röthlichgelb.

4. **Lutidinsäure**: N : CO.OH : CO.OH = 1 : 2 : 4 (α, γ-Pyridindicarbonsäure), welche neben Isocinchomeronsäure (siehe oben) entsteht, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt wasserfrei bei 235° C. Eisenvitriollösung färbt ihre Auflösung blutroth.

5. **Dipicolinsäure**: N : CO.OH : CO.OH = 1 : 2 : 6 (α, α'-Pyridindicarbonsäure), durch Oxydation von α, α'-Dimethylpyridin mit $K^2Mn^2O^8$ entstehend, bildet feine, $1\frac{1}{2}$ Mol. H^2O enthaltende Nadeln oder Schuppen, die bei 226° C. schmelzen und bei höherer Temperatur in CO^2 und Pyridin zerfallen.

6. **Dinicotinsäure**: N : CO.OH : CO.OH = 1 : 3 : 5 (β, β'-Pyridindicarbonsäure), entsteht aus symmetrischer Pyridintetracarbonsäure beim Erhitzen mit

Eisessig. Kleine, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die über 285° C. ohne zu schmelzen in CO^2 und Nicotinsäure zerfallen.

Als Oxypyridindicarbonsäure: $C^5H^2N(OH)(CO.OH)^2$, ist die Oxychinolinsäure (s. oben) und die Ammonchelidonsäure (s. S. 661) aufzufassen; als Methylpyridindicarbonsäure: $C^5H^2(CH^3)N(CO.OH)^2$, die Uvitoninsäure, die durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Brenztraubensäure entsteht. Mikroskopische Blättchen, bei 244° C. schmelzend. Ferrosulfat färbt die wässerige Lösung violettroth. Durch Erhitzen auf 280° C. geht sie in die sublimirbare α,γ-Picolincarbonsäure: $C^5H^3(CH^3)N-CO.OH$, (CH^3 in γ) über.

Pyridintricarbonsäuren: $C^5H^2N(CO.OH)^3$.

1. α, β, γ-Pyridintricarbonsäure: N:CO.OH:CO.OH:CO.OH = 1:2:3:4 (Carbocinchomeronsäure), wird gebildet bei der Oxydation von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Papaverin mittelst Kaliumpermanganat. Sie bildet durchsichtige, im auffallenden Licht schwach grünlich gefärbte, tafelförmige Krystalle, welche $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen schwärzt sie sich gegen 200° C. und schmilzt ungefähr bei 249° C. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser. In Aether und Benzol ist sie kaum löslich. Beim Kochen mit Eisessig wird sie in CO^2 und Cinchomeronsäure gespalten. Mit Eisenoxydulsalzen liefert sie eine rothe Färbung. Vorstehender Pyridintricarbonsäure sehr ähnlich, jedoch nicht damit identisch, ist die bei der Oxydation des Berberins mittelst Salpetersäure entstehende Berberonsäure: $C^8H^5NO^6$ (β,γ,α-Pyridintricarbonsäure). Letztere schmilzt bei 234° C. Sie krystallisirt mit 2 Mol. H^2O und wird durch Fe^2Cl^6 blutroth gefärbt.

2. α, β, β'-Pyridintricarbonsäure: N:CO.OH:CO.OH:CO.OH = 1:2:3:5, aus β-Aethylchinolin und β-Chinolincarbonsäure durch Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ entstehend, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp. 145° C. Zerfällt in CO^2 und Dinicotinsäure (s. oben). Wird durch Ferrosulfat roth gefärbt.

3. α, α', γ-Pyridintricarbonsäure: N:CO.OH:CO.OH:CO.OH = 1:2:4:6 (Carbolutidinsäure, Trimesitinsäure), durch Oxydation von symmetrischem Collidin oder von Uvitoninsäure (s. oben) mit $K^2Mn^2O^8$ entstehend, krystallisirt mit 2 Mol. H^2O in leicht löslichen Tafeln. Schmelzpunkt 227° C. Zerfällt in CO^2 und Isonicotinsäure. Ferrosulfat ruft eine violettrothe Färbung hervor.

4. Carboisocinchomeronsäure krystallisirt mit 2 Mol. H^2O in leicht löslichen Tafeln. Zerfällt in CO^2 und Isocinchomeronsäure. Ferrosulfat färbt ihre Lösung carminroth.

Pyridintetracarbonsäuren: $C^5HN(CO.OH)^4$, sind ebenfalls in mehreren Isomeren bekannt, wogegen von der **Pyridinpentacarbonsäure**: $C^5N(CO.OH)^5$, nur ein Vertreter existirt. Letztere Säure entsteht aus Collidindicarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Leicht in Wasser lösliche Kryställchen.

Pyridyl-α-Milchsäure: $C^5H^4N-CH^2-CH.OH-CO.OH$, wird aus dem Condensationsproduct von α-Picolin und Chloral: $C^5H^4N-CH^2-CH.OH-CCl^3$, durch Kochen mit Sodalösung erhalten. Farblose, bei 124 bis 125° C. schmelzende Prismen. Wird obiges Chloralcondensationsproduct mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so resultirt Pyridyl-α-Acrylsäure:

C^5H^4N—CH=CH—CO.OH; farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche, bei 202,5° C. schmelzende Nadeln.

Ueber das dem Pyridin nahestehende Pyrazin: $N{<}^{CH-CH}_{CH=CH}{>}N$, siehe S. 671, über das Pyron: $C^5H^4O^2$, S. 661.

Homologe des Pyridins.

Picoline: C^6H^7N. α-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$ (α-Methylpyridin) ist isomer mit dem Anilin. Es findet sich im Thieröl und Steinkohlentheer. Es entsteht bei Erhitzen von Aldehyd mit Aldehydammoniak (neben Collidin). Farblose, bei 129 bis 130° C. siedende, alkalisch reagirende Flüssigkeit von 0,966 specif. Gewicht. Aehnelt dem Pyridin. Bei der Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ liefert es α-Picolinsäure. Das α-Picolin wird von Kaninchen als α-Pyridursäure: $C^8H^8N^2O^3$, einer Glycocollverbindung der α-Pyridincarbonsäure, durch den Harn ausgeschieden; farblose, bei 164,5° C. schmelzende Prismen. Pyridin wird von Hunden als Pyridinmethylammoniumhydroxyd: $C^5H^5N.CH^3.OH$, im Harn secernirt.

β-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, kommt neben α-Picolin (s. oben) vor. Künstlich wird es durch Destillation von Acroleïnammoniak, durch Erhitzen von Acroleïn oder von Allyltribromid mit Ammoniak (s. S. 1220), durch Destillation von Strychnin mit Aetzkalk, sowie durch Erhitzen von Glycerin, Acetamid und P^2O^5 erhalten. Es siedet bei 143 bis 144° C. Bei der Oxydation liefert es Nicotinsäure.

γ-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, kommt im Steinkohlentheer vor. Es entsteht beim Glühen von Sparteïn mit Aetzkalk. Siedep. 142 bis 144° C. Bei der Oxydation liefert es Isonicotinsäure.

Lutidine: C^7H^9N. Dimethylpyridine: $C^5H^3(CH^3)^2N$, existiren in sechs Isomeren, von denen einige in den zwischen 145 und 155° C. siedenden Theilen der aus dem Thieröl und dem Steinkohlentheer abgeschiedenen Basen enthalten sind. α-Aethylpyridin: $C^5H^4(C^2H^5)N$, welches bei der Destillation von Norhydrotropidin (s. Torpin) mit Zinkstaub gebildet wird, siedet bei 150° C. β-Aethylpyridin entsteht bei der Destillation von Cinchonin und von Brucin mit Kalihydrat. Siedepunkt 166° C. Oxydirt, liefert es Nicotinsäure. γ-Aethylpyridin siedet bei 164 bis 166° C.

Collidine: $C^8H^{11}N$. Trimethylpyridin: $C^5H^2(CH^3)^3N$ (symmetrisches, α, γ, α'), ist im Steinkohlentheer enthalten. Es entsteht beim Erhitzen von Aceton mit NH^4Cl auf 265° C. oder mit Harnstoff auf 140° C. Siehe auch S. 1220. Siedep. 171 bis 172° C. Specif. Gewicht 0,917 bei 15° C. Aldehydcollidin oder Aldehydin ist als Methyl-Aethylpyridin: $C^5H^3(CH^3)(C^2H^5)N$, aufzufassen. Ueber dessen Bildung s. S. 1221. Siedep. 176° C. Es ist unlöslich in Wasser. Bei der Destillation von Cinchonin und von Brucin mit Kalihydrat entstehen Methyl-Aethylpyridine, die mit dem Aldehydcollidin isomer sind. α-Propylpyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$, Conyrin, entsteht durch Destillation von Coniin mit $ZnCl^2$ oder von salzsaurem Coniin mit Zinkstaub. Siedep. 165 bis 168° C. Beim Erhitzen mit HJ wird Coniin regenerirt. Ein anscheinend mit dem Conyrin isomeres Propylpyridin entsteht beim Leiten von Nicotindampf durch ein glühendes Rohr.

Die Pyridinbasen mit neun und mehr Atomen Kohlenstoff sind bisher nur wenig bekannt. Der Theorie nach existiren dieselben in einer sehr grossen

Zahl von Isomeren. Die als Parvolin: $C^9H^{13}N$, Siedep. 188° C., Coridin: $C^{10}H^{15}N$, Siedep. 211° C., Rubidin: $C^{11}H^{17}N$, Siedep. 230° C., Viridin: $C^{12}H^{19}N$, Siedep. 251° C. bezeichneten Basen des Steinkohlentheeröls sind jedenfalls keine einheitlichen chemischen Individuen.

Die sämmtlichen alkylirten Pyridine, wie z. B. die Picoline, Lutidine, Collidine, werden durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung in alkylirte Piperidine (s. dort) übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Methylpyridin}}{C^5H^4(CH^3)N} + 6H = \underset{\text{Methylpiperidin.}}{C^5H^9(CH^3)NH}$$

Phenylpyridine: $C^5H^4(C^6H^5)N$, sind in drei Isomeren bekannt. α- und β-Phenylpyridin entstehen aus α- und β-Naphtochinolin durch Oxydation und Erhitzen der hierbei zunächst gebildeten Phenylpyridindicarbonsäuren mit Aetzkalk. Oelige Flüssigkeiten, die beide gegen 270° C. sieden. γ-Phenylpyridin bildet farblose, bei 77° C. schmelzende Krystalle. Letztere Verbindung wird aus Acetessigäther und Benzaldehyd, entsprechend dem Collidin (s. S. 1221), dargestellt.

Thieröl.

Oleum animale, Animalischer Theer.

Bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, wie Leder, Haare, Wolle, Knorpel, Leim etc., wird neben Ammoniak und Ammoniumcarbonat eine braunschwarze, dickflüssige, theerartige Masse von unangenehmem Geruch erhalten, welche gegenwärtig als *Oleum animale foetidum* nur noch eine beschränkte Anwendung in der Veterinärpraxis findet. In dem Thieröl, welches durch trockene Destillation des in dem Knochen enthaltenen Knorpels, Leims und Fetts erhalten wird, sind ausser Ammoniumsalzen, Aminbasen (Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Butylamin, Amylamin etc.), Harzen etc. enthalten die Nitrile (s. S. 696) der Propionsäure, der Buttersäure, der Valeriansäure, der Caprinsäure, der Capronsäure, der Isocapronsäure, der Palmitinsäure und der Stearinsäure, ferner Pyrrol: $C^4H^4.NH$, Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3).NH$, Dimethylpyrrol: $C^4H^2(CH^3)^2.NH$; Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung: C^9H^{14}, $C^{10}H^{16}$, $C^{11}H^{18}$; Pyridin: C^5H^5N, Picolin: C^6H^7N, Lutidin: C^7H^9N, und andere Pyridinbasen; Chinolin: C^9H^7N und andere Chinolinbasen; Phenol: $C^6H^5.OH$, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Aethylbenzol: $C^6H^5.C^2H^5$, Naphtalin: $C^{10}H^8$, und andere Kohlenwasserstoffe.

Aetherisches Thieröl, *Oleum animale aetherum*, *Oleum animale Dippelii*. Unterwirft man den rohen animalischen Theer in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte bei gelinder Wärme im Sandbad der Destillation, so gehen etwa 30 bis 40 Proc. davon in Gestalt eines dünnflüssigen, nahezu farblosen Oels von unangenehmem Geruch und von brennendem Geschmack über, während sich in dem Retortenhalse Ammoniumcarbonat abscheidet. Ein derartiges Liquidum, welches die im Vorstehenden namhaft gemachten Verbindungen im Wesentlichen enthält, wurde früher als *Oleum animale Dippelii* arzneilich angewendet. Die *Pharm. germ. Ed. I* liess jedoch jenes Oel noch mit der vierfachen Menge Wasser mischen und es alsdann von Neuem so lange der Destillation unterwerfen, als es noch farblos oder doch nur wenig gelblich gefärbt übergeht. Nach der Klärung des Destillats sollte hierauf das auf dem Wasser schwimmende Liquidum von letzterem getrennt und alsdann in kleinen, ganz gefüllten, gut verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, zum arzneilichen Gebrauch aufbewahrt werden. Das auf diese Weise

gereinigte Thieröl ist ein dünnflüssiges, farbloses oder schwach gelbliches, brennbares Liquidum von eigenthümlichem, durchdringendem, nicht stinkendem Geruch und brennendem, etwas gewürzhaftem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,750 und 0,850. Es reagirt schwach alkalisch, ist mit Wasser nicht mischbar, löst sich jedoch in jedem Mengenverhältniss in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Es besteht aus einem Gemisch der Nitrile obiger Fettsäuren mit Pyrrol, Methylpyrrol, Dimethylpyrrol, Chinolin und anderen Chinolinbasen, kohlenstoffreicheren Pyridinbasen, sowie den in dem Rohöl enthaltenen Kohlenwasserstoffen. Die in Wasser löslichen kohlenstoffärmeren Pyridinbasen, wie Pyridin, Picolin und Lutidin, ebenso die Aminbasen sind in demselben gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge enthalten. Durch den Einfluss von Luft und Licht färbt es sich allmälig braun und verliert seine Dünnflüssigkeit. Derartiges Oel ist zum arzneilichen Gebrauch zu verwerfen.

Pyrrol: $C^4H^4.NH$.

Das Pyrrol findet sich im Verein mit seinen Homologen im Thieröl und im Steinkohlentheer. Künstlich wird es erhalten durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Brenzschleimsäure, der Schleimsäure und der Zuckersäure; durch Erhitzen von Carbopyrrolsäure (s. unten) und von Glutaminsäure oder deren Salzen; durch Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub; durch trockne Destillation von Strychnin oder Nicotin mit Aetzkalk oder von Morphin mit Zinkstaub, etc.

Zur Darstellung des Pyrrols dienen die zwischen 115 bis 130° C. siedenden Antheile des Thieröls, nachdem dasselbe durch Schütteln mit Säuren von Pyridinbasen und durch Kochen mit Kalilauge von Nitrilen befreit ist. In diese zuvor getrocknete Fraction wird in der Wärme so viel Kalium eingetragen, als sich darin löst, das ausgeschiedene Pyrrolkalium mit Aether gewaschen, mit Wasser zerlegt und im Dampfstrom destillirt. Die übergegangene Oelschicht wird schliesslich durch fractionirte Destillation weiter gereinigt. Auch durch anhaltendes Kochen mit festem Aetzkali lässt sich aus obigen Producten Pyrrolkalium abscheiden.

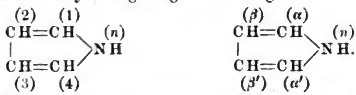
Eigenschaften. Das Pyrrol ist frisch destillirt eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, die sich bei der Aufbewahrung an der Luft rasch bräunt. Es siedet bei 130 bis 131° C. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,9752 bei 12,5° C. In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird das Pyrrol nur sehr langsam gelöst, ohne jedoch Salze damit zu bilden; beim Erwärmen damit geht es in ein rothes Pulver, das Pyrrolroth: $C^{12}H^{14}N^2O$, über. Der Dampf des Pyrrols färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schön roth. Auch die Dämpfe, welche sich beim Kochen von Pyrrolderivaten mit Salzsäure entwickeln, rufen diese Reaction hervor. Fügt man ferner einer wässerigen Isatinlösung etwas Pyrrol und hierauf verdünnte Schwefelsäure zu, so scheidet sich ein indigblauer Niederschlag aus. Auch durch Kochen von etwas Isatin und Pyrrol in Eisessig entsteht eine tief blaue Färbung. $HgCl^2$ und $CdCl^2$ scheiden das Pyrrol aus alkoholischer Lösung als krystallinische Doppelverbindung ab. Salpetersäure verharzt das Pyrrol unter Bildung von Oxalsäure.

Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure geht das Pyrrol in Pyrrolin: $C^4H^6.NH$, eine bei 91° C. siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von alkalischer Reaction und ammoniakalischem Geruch, über. Durch Er-

hitzen mit HJ und Phosphor geht das Pyrrolin in Pyrrolidin: $C^4H^8.NH$ (Tetramethylenimid), über, eine bei 83° C. siedende, alkalische, piperidinartig riechende Flüssigkeit. Letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Succinimidlösung oder durch Destillation von salzsaurem Tetramethylendiamin: $C^4H^8(NH^2)^2, HCl$ (s. S. 672).

Wird Pyrrol mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, so geht es in das Oxim des Bernsteinsäurealdehyds: $\begin{array}{l} CH^2-CH=N.OH \\ | \\ CH^2-CH=N.OH \end{array}$, Succindialdoxim, über; farblose, bei 173° C. schmelzende Krystalle. Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung wird letztere Verbindung in Tetramethylendiamin (s. S. 672) verwandelt.

Die Constitution des Pyrrols gelangt durch folgende Formel zum Ausdruck:



Da die Wasserstoffatome in Folge ihrer verschiedenartigen Stellung zum N-Atom nicht gleichwerthig sind, so unterscheidet man die verschiedenen Substitutionsproducte des Pyrrols mit obigen Zahlen oder Buchstaben. Da die Stellungen α und α' oder 1 und 4, sowie β und β' oder 2 und 3 gleichwerthig sind, so leiten sich vom Pyrrol drei Monosubstitutionsproducte ab, je nachdem ein Wasserstoffatom in der α- und α'-Stellung, in der β- oder β'-Stellung und in der n-Stellung (in der Imidgruppe: NH) ersetzt ist. Von Disubstitutionsproducten sind sechs Isomere möglich: α, α'; β, β'; α, β oder α', β'; α, β' oder α', β; α, n oder $\alpha' n$ und βn oder $\beta' n$.

α-Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3)NH$, siedet bei 148° C., β-Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3)NH$, bei 143° C. Beide kommen im Thieröl vor. Durch Erwärmen mit starker Salzsäure gehen beide Methylpyrrole in Dihydropyridin: C^5H^7N, über. Das n-Methylpyrrol: $C^4H^4.NCH^3$, aus Pyrrolkalium und CH^3J darstellbar, siedet bei 112,5° C. Das α, α'-Dimethylpyrrol: $C^4H^2(CH^3)^2NH$, des Thieröls siedet bei 165° C.

Das lactidartige Anhydrid der α-Pyrrolcarbonsäure oder α-Carbopyrrolsäure, das Pyrocoll: $(C^4H^3N.CO)^2$, entsteht bei der trockenen Destillation des Leims. Gelbliche, bei 268° C. schmelzende Blättchen. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht aus dem Pyrocoll die α-Pyrrolcarbonsäure: $C^4H^3.NH-CO.OH$. Farblose, bei 191,5° C. schmelzende Blättchen. Letztere Säure entsteht neben der sehr unbeständigen β-Pyrrolcarbonsäure auch bei der Einwirkung von CO^2 auf Pyrrolkalium bei 200° C.

Tetrajodpyrrol: $C^4J^4.NH$ (Jodol). Dieses als Antisepticum, als Ersatz für Jodoform, empfohlene Präparat entsteht durch Einwirkung von Jod auf Pyrrolkalium in ätherischer Lösung oder von Jod auf Pyrrol selbst.

Zur Darstellung desselben mischt man eine Lösung von 1 Thl. Pyrrol in 10 Thln. Alkohol mit einer Auflösung von 12 Thln. Jod in 240 Thln. Alkohol, überlässt die Mischung 24 Stunden sich selbst und fügt dann etwa die vierfache Menge Wasser zu. Die ausgeschiedenen krystallinischen Flocken sind hierauf zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und im Dunkeln bei mässiger Wärme zu trocknen:

$$C^4H^4.NH + 8J = 4HJ + C^4J^4.NH.$$

Glatter erfolgt die Bildung des Jodols, wenn man Sorge trägt, den bei obiger Reaction gebildeten Jodwasserstoff zu binden, da derselbe anderenfalls

eine Rückbildung von Pyrrol bewirken kann. Zu diesem Zweck suspendirt man 1 Thl. Pyrrol in 150 Thln. Wasser, welches 3,3 Thle. Kalihydrat enthält, fügt eine Lösung von 15 Thln. Jod in Jodkalium zu, sammelt den schmutziggrünen Niederschlag nach dem Absetzen, wäscht ihn mit Wasser aus, löst ihn in heissem Alkohol, entfärbt diese Lösung mit Thierkohle und fällt sie dann mit Wasser.

Auch durch Umsetzung von Tetrabrompyrrol mit Jodkalium wird Jodol dargestellt. Eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Pyrrol in 30 Thln. Alkohol wird hierzu mit 6 Thln. Brom versetzt, die Flüssigkeit dann mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Tetrabrompyrrol durch Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung durch schweflige Säure wieder ausgefällt.

Eigenschaften. Das Jodol bildet gewöhlich ein lockeres, hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches sich talkartig anfühlt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es glänzende, gelbbraune Prismen oder Tafeln. Es ist geruch- und geschmacklos. In Wasser ist es fast unlöslich (1 : 5000). In Alkohol von 90 Proc. löst es sich 1 : 15, in Aether 1 : 1, in Chloroform 1 : 50. Die alkoholische Lösung des Jodols scheidet im Licht oder bei längerem Kochen eine schwarze Masse aus. Silbernitrat ruft in der alkoholischen Lösung eine weisse, sich jedoch sofort schwärzende Fällung hervor. Alkoholische $HgCl^2$-Lösung bewirkt eine grüne Färbung. Vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, liefert das Jodol eine intensiv grüne Lösung, die sich nach einiger Zeit schmutzigviolett, bezüglich braun färbt. Im Reagensglas erhitzt, entwickelt es bei 140 bis 150° C., ohne zu schmelzen, Joddämpfe. Die Haltbarkeit des Jodols ist nur eine beschränkte.

Die käuflichen Jodole scheinen bisweilen auch jodärmere Substitutionsproducte des Pyrrols zu enthalten.

Prüfung. Die Reinheit des Jodols ergiebt sich durch die Farbe, die krystallinische Beschaffenheit, die Geruch- und Geschmacklosigkeit, sowie die Flüchtigkeit. Mit der zehnfachen Menge Wasser geschüttelt, liefere es ein neutrales Filtrat, welches auf Zusatz von Silbernitrat gar nicht oder doch nur opalisirend getrübt wird.

Es werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Jodol-Coffeïn: $C^4J^4.NH, C^8H^{10}N^4O^2$. Bringt man concentrirte alkoholische Lösungen von Jodol und Coffeïn in äquivalenten Mengen zusammen, so scheidet sich beim Schütteln Jodol-Coffeïn als ein hellgraues, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver aus, welches in den meisten Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich ist.

Argentamin ist eine Auflösung von 10 Thln. Silberphosphat in einer Lösung von 10 Thln. Aethylendiamin: $C^2H^4(NH^2)^2$ (siehe S. 671), in 100 Thln. Wasser. Dieselbe zeigt alkalische Reaction und giebt weder mit kochsalzhaltigen, noch mit eiweisshaltigen Flüssigkeiten Niederschläge. Im Licht findet Zersetzung statt.

M. Chinolinbasen.

Bei der Destillation von Cinchonin, Chinin, Strychnin und vermuthlich noch von mehreren anderen Alkaloiden mit Kalihydrat entstehen eine Anzahl flüssiger, unzersetzt flüchtiger, einander sehr ähnlicher Basen, welche in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-11}N$ entsprechen. Diese als Chinolinbasen bezeichneten Verbindungen sind in geringer Menge im animalischen Theer, im Steinkohlentheer, sowie in anderen Producten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Körper enthalten. Die besser bekannten Glieder dieser Basenreihe sind:

Chinolin: C^9H^7N,
Lepidine: $C^{10}H^9N$,
Cryptidine: $C^{11}H^{11}N$.

Die Chinolinbasen bilden dünnflüssige, in Wasser unlösliche, ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeiten, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen. Mit Säuren vereinigen sie sich ohne Abspaltung von Wasser direct zu Salzen. Letztere sind in Wasser leicht löslich und meist krystallisirbar. Mit Alkyljodiden vereinigen sie sich, entsprechend den tertiären Aminbasen (s. S. 663), direct zu gut krystallisirenden Alkylammoniumjodiden, aus denen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd leicht lösliche, den Tetraalkylammoniumhydroxyden (s. S. 664) entsprechende Basen gebildet werden. Von Salpetersäure und von Chromsäure werden die Chinolinbasen, ebenso wie die Pyridinbasen, nur schwierig angegriffen. Kaliumpermanganat führt die Chinolinbasen in α-, β-Pyridindicarbonsäure (s. S. 1228) über.

Von den zahlreichen synthetischen Bildungsweisen des Chinolins und seiner Derivate sind die nachstehenden die wichtigsten:

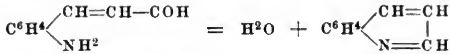
1. Durch Erhitzen von Anilin oder von anderen Amidoverbindungen des Benzols und seiner Homologen mit Glycerin und Schwefelsäure (Methode von Skraup) siehe Chinolin.

2. Durch Erhitzen von aromatischen Amidoverbindungen und Aldehyden oder einem Gemisch von Aldehyden und Ketonen mit Salzsäure (Döbner), z. B.:

$$\underset{\text{Anilin}}{C^6H^5{-}NH^2} + \underset{\text{Acetaldehyd}}{2CH^3{-}COH} = \underset{\text{Methylchinolin}}{C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH{=}CH\\ \qquad|\\ N{=}C.CH^3\end{array}\right.} + 2H^2O + 2H$$

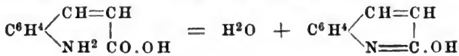
$$\underset{\text{Anilin}}{C^6H^5{-}NH^2} + \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^3{-}COH} + \underset{\text{Aceton}}{CH^3{-}CO{-}CH^3} = \underset{\text{Dimethylchinolin}}{C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C(CH^3){=}CH\\ \qquad\quad|\\ N{=}{=}C.CH^3\end{array}\right.}$$
$$+ 2H^2O + 2H.$$

3. Aus aromatischen Orthoamidoverbindungen, welche am dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Sauerstoffatom enthalten, durch Abspaltung von Wasser (Baeyer), z. B.:



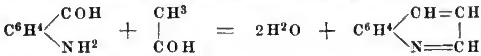
Ortho-Amidozimmtaldehyd — Chinolin.

4. Durch Erhitzen von Orthoamidozimmtsäure mit Salzsäure:

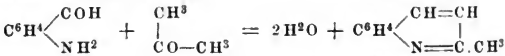


Amidozimmtsäure — Oxychinolin.

5. Durch Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch von Orthoamidobenzaldehyd mit Aldehyden oder mit Ketonen (Friedländer), z. B.:

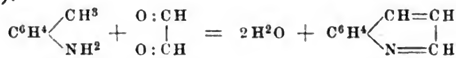


Amidobenzaldehyd — Aldehyd — Chinolin



Aceton — Methylchinolin.

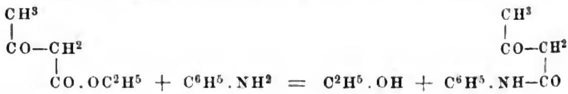
6. Durch Kochen von Ortho-Toluidin mit Glyoxal und Natronlauge (Kulisch):



o-Toluidin — Glyoxal — Chinolin.

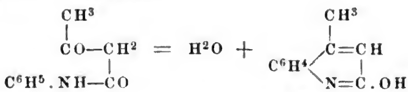
7. Durch Erhitzen von Anilin oder anderen Amidoverbindungen mit Acetessigäther auf 120 bis 150° C., und Zerlegen der hierbei zunächst gebildeten Anilide mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Salzsäure bei 100 bis 120° C. (Knorr), z. B.:

a)



Acetessigäther — Anilin

b)



Oxy-Methylchinolin.

Chinolin: C^9H^7N.

Das Chinolin (Chinoïlin, Chinoleïn, Leucolin) findet sich im Stein- und Braunkohlentheer, im Thieröl, im Stuppfett, einem Nebenproduct der Destillation der Quecksilbererze in Idria. Es wird gebildet bei der Destillation von Cinchonin und Chinin mit Kalihydrat; beim Leiten der Dämpfe von Allylanilin: $C^6H^5.NH.C^3H^5$, über erhitztes Bleioxyd; bei der trockenen Destilla-

tion von Acroleïnanilin: $C^{18}H^{18}N^2$; beim Erhitzen von Nitrobenzol oder von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von PCl^5 auf Hydrocarbostyril: $C^6H^4<\begin{smallmatrix}CH^2.CH^2.CO\\NH\end{smallmatrix}$ (durch Reduction von Orthonitrozimmtsäure, siehe S. 1024, mittelst Zinn und Salzsäure gebildet), und Reduction des hierbei zunächst entstehenden Dichlorchinolins* mittelst Jodwasserstoff.

Darstellung. Zur Darstellung von Chinolin wird 1 Thl. Cinchonin mit 3 bis 4 Thln. Kalihydrat und 0,25 bis 1 Thl. Wasser zusammengeschmolzen und das innige Gemisch alsdann bei mässiger Hitze der Destillation unterworfen. Das Destillat wird hierauf mit Salzsäure neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit zur Entfernung anderer flüchtiger Producte zur Trockne verdampft, aus dem Verdampfungsrückstand durch Kalilauge das Chinolin wieder abgeschieden und nach dem Trocknen durch Chlorcalcium, durch oft wiederholte fractionirte Destillation gereinigt.

In reichlicher Menge und in grösserer Reinheit als aus Cinchonin wird das Chinolin aus Anilin und Nitrobenzol gewonnen. Zu diesem Zweck werden 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin in einem gegen 2 Liter fassenden Kolben mit 100 g englischer Schwefelsäure gemischt, die warm gewordene Masse geschüttelt, bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist und alsdann das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Sandbad vorsichtig erhitzt. Anfangs muss die Operation überwacht werden, um die erste stürmische Reaction, welche nach 5 bis 10 Minuten eintritt, zu regeln. Zu diesem Zweck nimmt man den Kolben dann vom Feuer ab, sobald sich die ersten Anfänge einer Dampfentwickelung zeigen. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber und hat das intermittirend auftretende Sieden aufgehört, so wird die Mischung von Neuem zum Kochen erhitzt und damit so lange fortgefahren, bis nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen nur noch wenig unverändertes Nitrobenzol im Kühlrohr bemerkbar ist. Hierauf wird die braune Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum Wasser versetzt und ein Dampfstrom so lange hindurchgeleitet, bis der Geruch nach Nitrobenzol vollständig verschwunden ist. Zur Abscheidung des Chinolins macht man alsdann den Destillationsrückstand mit Aetznatron stark alkalisch und destillirt die freigemachte Base mittelst eines Dampfstroms, den man durch die Mischung hindurchleitet, über. Das von dem wässerigen Destillat getrennte Rohchinolin (Ausbeute 70 bis 75 Proc. vom angewendeten Nitrobenzol-Anilingemisch) ist durch geschmolzenes Aetzkali sorgfältig zu entwässern und schliesslich durch wiederholte fractionirte Destillation, wobei die bei 227 bis 228° C. übergehenden Antheile zu sammeln sind, zu reinigen. Die Reinigung des Rohchinolins kann auch in der Weise bewirkt werden, dass man es in der sechsfachen Menge Alkohol löst, es durch Zufügen einer berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure in das saure schwefelsaure Salz: C^9H^7N, H^2SO^4, überführt, letzteres nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Alkohol auswäscht und es schliesslich nach dem Trocknen durch Aetzkali zerlegt (Skraup).

Um das unter obigen Bedingungen vorübergehend eintretende Schäumen des Reactionsproducts zu verhindern, kann man auch zunächst nur das Nitrobenzol in einem mit Rückflusskühler und Scheidetrichter versehenen Rundkolben zum Sieden erhitzen und alsdann die auf dem Wasserbad warm gehaltene Mischung von Anilin, Glycerin und Schwefelsäure nach und nach in den Scheidetrichter thun und hieraus langsam zutropfen lassen.

Die Bildung des Chinolins aus Nitrobenzol und Anilin findet in folgenden Gleichungen einen Ausdruck:

$$C^6H^5.NO^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3H^2O + 2O,$$
$$C^6H^5.NH^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3H^2O + 2H.$$

Das Chinolin ist ein farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes, brennbares Liquidum von eigenartigem, charakteristischem Geruch und brennend bitterem Geschmack. Es siedet bei 227 bis 228° C. (uncorrig.*); sein specifisches Gewicht beträgt bei 20° C. 1,0947. Das Chinolin reagirt alkalisch. In einer Kältemischung aus flüssiger Kohlensäure und Aether erstarrt es. Es verbindet sich leicht mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen, aus denen es durch Aetzalkalien wieder abgeschieden wird. In Wasser löst es sich nur wenig, dagegen mischt es sich in allen Mengenverhältnissen mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Das Chinolin ist sehr hygroskopisch; in feuchter Atmosphäre nimmt es $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser auf. Rauchende Schwefelsäure führt es im Wasserbad im Wesentlichen in Ortho-Chinolinsulfosäure: $C^9H^6N.SO^3H$ (s. S. 1242), welche farblose, glänzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle bildet, über; ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verwandelt es in krystallisirbare Nitrochinoline: $C^9H^6N.NO^2$; Bromdampf erzeugt seidenglänzende, bei 175° C. schmelzende Nadeln von Tribromchinolin: $C^9H^4Br^3N$. Wird eine Lösung von Chinolin in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in viel Schwefelkohlenstoff versetzt, so wird Tetrabromchinolin: $C^9H^3Br^4N$, gebildet. Farblose, bei 119° C. schmelzende Nadeln. Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat geht das Chinolin in Chinolinsäure (siehe S. 1228) über. Unter dem Einfluss von Luft und Licht nimmt es allmälig eine braune Färbung an. Beim Erwärmen mit Jodamyl: $C^5H^{11}J$, liefert das Chinolin schöne Krystalle von Amylchinolinjodür: $C^9H^7N.C^5H^{11}J$. Letztere Verbindung giebt, wenn das angewendete Chinolin Methylchinolin enthielt, beim Erhitzen mit Kalihydrat einen schönen, aber nicht sehr beständigen, blauen Farbstoff: $C^{28}H^{35}N^2J$, das Cyaninblau oder Cyanin oder Jodcyanin oder Chinolinblau des Handels. Dasselbe krystallisirt in schön grünen, metallisch glänzenden Tafeln, welche sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Einen ganz ähnlichen Farbstoff: $C^{30}H^{39}N^2J$, liefert auch das Lepidin. Ein Gemenge beider diente früher zum Blaufärben von Seide.

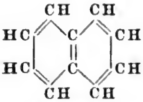
Bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin oder beim Leiten von Chinolin durch glühende Röhren entstehen Dichinoline: $C^9H^6N.C^9H^6N$.

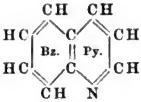
Durch nascirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, oder Natriumamalgam) wird das Chinolin in Tetrahydrochinolin: $C^9H^{10}.NH$ (siehe unten), übergeführt. Letztere Verbindung siedet bei 245° C. Sie ist zum Unterschied vom Chinolin, welches als tertiäre Base fungirt, eine secundäre Base. Als intermediäres Reductionsproduct entsteht hierbei Dihydrochinolin: $C^9H^8.NH$. Farblose, bei 161° C. schmelzende Krystalle.

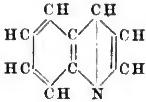
Wird Tetrahydrochinolin mit starker Jodwasserstoffsäure (specif. Gew. 1,9) und amorphem Phosphor auf 230° C. erhitzt, so geht es in Dekahydrochinolin: $C^9H^{17}N$, über; stark alkalisch reagirende, coniinartig riechende, bei 48° C. schmelzende Krystalle vom Siedep. 204° C.

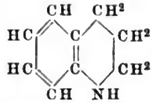
Aus der Synthese des Chinolins aus Allylanilin und aus Hydrocarbostyril, sowie aus den anderen zahlreichen Synthesen, ebenso aus dem Verhalten gegen Agentien geht hervor, dass das Chinolin einen Benzolkern enthält, in welchem 2 Atome Wasserstoff unter Bildung eines zweiten Kohlenstoffrings durch den Rest C^3H^3N ersetzt sind. Es kann das Chinolin mit grosser Wahrscheinlichkeit als Naphtalin aufgefasst werden, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:

*) Nach anderen Angaben bei 234 bis 236° C.

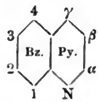

Naphtalin


Chinolin I.


Chinolin II.


Tetrahydrochinolin.

Das Chinolin enthält somit einen Benzolkern (Bz.) und einen Pyridinkern (Py.). Einige Umsetzungen und Bildungsweisen des Chinolins machen jedoch auch obige Formel II. wahrscheinlich. Aehnlich wie beim Naphtalin und Pyridin bezeichnet man die substituirten Wasserstoffatome, die unter einander sämmtlich ungleichwerthig sind, mit verschiedenen Zeichen:



Die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, bezüglich deren Stellungen, werden als α-, β-, γ-Stellung oder als Py-α, Py-β, Py-γ-Stellung oder auch als Py-1, Py-2, Py-3-Stellung bezeichnet, die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns, bezüglich deren Stellungen, werden dagegen als Ortho- (1), Meta- (2), Para- (3) und Ana- (4) -Stellung oder als Bz-1, Bz-2, Bz-3, Bz-4-Stellung unterschieden. Monosubstitutionsproducte des Chinolins existiren somit in sieben Isomeren, je nachdem die Substitution in der α-, β-, γ-, Ortho-, Meta-, Para- oder Ana-Stellung stattgefunden hat.

Prüfung. Die Reinheit des Chinolins ergiebt sich durch die Farbe: farblos oder blassgelblich, den Siedepunkt: 227 bis 228° C. (vergl. S. 1238), das specifische Gewicht: 1,093 bis 1,096 bei 15° C., die Flüchtigkeit und die klare Löslichkeit in verdünnter Salzsäure (harzartige Stoffe). Mit der 40- bis 50fachen Menge Wassers geschüttelt, liefere es ein Filtrat, welches durch Chlorkalklösung nicht violett gefärbt wird: Anilin.

Es werde geschützt vor Licht aufbewahrt.

Die Salze des Chinolins, welche wegen ihrer antipyretischen und und antiseptischen Eigenschaften vorübergehend als Ersatz des Chinins eine arzneiliche Anwendung gefunden haben, werden durch Neutralisation der freien Base mit den betreffenden Säuren dargestellt.

Das salzsaure Chinolin: C^9H^7N, HCl, ist nur schwierig krystallisirbar. Es bildet mit vielen Metallchloriden, wie z. B. den Chloriden des Antimons, Cadmiums, Goldes, Platins, schwer lösliche, krystallisirbare Doppelsalze. Das Chinolinplatinchlorid: $(C^9H^7N, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, bildet gelbe, bei 225° C. schmelzende, schwer lösliche Nadeln. Das schwefelsaure Chinolin ist krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Das salpetersaure Chinolin: C^9H^7N, HNO^3, krystallisirt aus Alkohol in weissen, luftbeständigen Nadeln.

Das weinsaure Chinolin: $[3C^9H^7N + 4C^4H^6O^6]$, bildet farblose, luftbeständige, glänzende, nadelförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und in heissem Alkohol löslich sind.

Das salicylsaure Chinolin: $C^9H^7N, C^7H^6O^3$, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches (es erfordert mehr als 100 Thle. Wasser zur Lösung) Pulver. Das dem salicylsauren Salz isomere paraoxybenzoë-

saure Chinolin lässt sich in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten, die in Wasser schwer löslich sind.

Erkennung. Die wässerige Lösung der Chinolinsalze wird durch Kalilauge milchigweiss getrübt; allmälig findet eine Abscheidung von Oeltröpfchen statt, die sich leicht in Aether und in Alkohol lösen. Jod-Jodkalium ruft einen rothbraunen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (noch 1 : 25 000) hervor. Phosphomolybdänsäure erzeugt in der mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten Chinolinsalzlösung einen gelblichweissen Niederschlag (noch 1 : 25 000). Pikrinsäure liefert einen gelben, Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid einen weissen, Kaliumquecksilberjodid einen gelblichweissen, Kaliumdichromat (vorsichtig zugesetzt) einen gelben, krystallinischen Niederschlag: $(C^9H^7N)^2H^2Cr^2O^7$, der durch Umkrystallisation aus heissem Wasser in glänzende, gelbe, bei 164 bis 167° C. schmelzende Nadeln verwandelt werden kann.

Chinolinbetaïn: $C^9H^7N{<}{}^{CH^2}_{CO}{>}O + H^2O$, bildet farblose, bei 171° C. schmelzende Nadeln. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit Monochloressigsäure.

Chinolinjodoform: $3C^9H^7N + CHJ^3$, durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Chinolin und Jodoform und Umkrystallisiren der sich nach einigen Stunden ausscheidenden Verbindung aus Aether zu erhalten, bildet grosse, durchsichtige, bei 65° C. schmelzende Nadeln, die durch Alkohol in ihre Componenten zerfallen.

Chinolinchloralhydrat: $C^9H^7N + C^2HCl^3O + H^2O$, bildet dicke, bei 65° C. schmelzende Nadeln, die durch Alkohol zersetzt werden. Zur Darstellung lässt man ein Gemisch aus Chinolin, Chloral und Aether einige Stunden stehen, verdunstet dann die Lösung, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit wenig Wasser und krystallisirt sie aus Benzol um.

Chinolinresorcin: $2C^9H^7N + C^6H^6O^2$, durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen der Componenten bei 100° C. zu erhalten, scheidet sich in glänzenden, bei 102° C. schmelzenden Blättchen aus, wenn die heisse alkoholische Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt wird.

Oxychinoline: $C^9H^6(OH)N$. Die Oxychinoline zeigen gleichzeitig den Charakter von Phenolen und von Basen. Die Oxychinoline, welche die OH-Gruppe im Benzolkern enthalten, Chinophenole, Oxybenzchinoline, entstehen beim Schmelzen der Chinolinsulfosäuren mit Kalihydrat oder aus den drei isomeren Amidophenolen nach der Chinolinsynthese von Skraup (siehe S. 1237). Ortho-Oxybenzchinolin schmilzt bei 75° C., Para-Oxybenzchinolin bei 190° C., Ana-Oxybenzchinolin bei 235 bis 238° C.

Die im Pyridinkern hydroxylirten Chinoline sind schwächere Basen und Phenole als die Oxybenzchinoline. Das α-Oxychinolin, Carbostyril, entsteht bei der Reduction der Ortho-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (vergl. S. 1237); sublimirbare, bei 198 bis 199° C. schmelzende Nadeln. Das γ-Oxychinolin, Kynurin, durch Erhitzen von Kynurensäure, oder durch Oxydation von Cinchoninin mit Chromsäure dargestellt, bildet Nadeln, die 3 Mol. H^2O enthalten. Es schmilzt wasserfrei bei 201° C.

Von den Chinolincarbonsäuren, welche, ähnlich wie die Amidosäuren, gleichzeitig den Charakter von Säuren und Basen zeigen, und sich durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Chinolins durch die Gruppe CO.OH ableiten, sind zahlreiche Isomere bekannt, z. B.:

Die *α*-Chinolincarbonsäure: $C^9H^6N—CO.OH$, Chinaldinsäure, durch Oxydation von *α*-Methylchinolin mit Chromsäure darstellbar, bildet farblose, asbestartige Nadeln, die 2 Mol. H^2O enthalten. Sie schmilzt wasserfrei bei 156° C.

Die *β*-Chinolinmonocarbonsäure: $C^9H^6N—CO.OH$, durch Oxydation von *β*-Methylchinolin mit Chromsäure und durch Erhitzen von Acridinsäure auf 120 bis 130° C. entstehend, bildet kleine, tafelförmige, bei 275° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Die Cinchoninsäure: $C^9H^6N—CO.OH$ (*γ*-Chinolinmonocarbonsäure), welche neben anderen Säuren bei der Oxydation des Cinchonins mittelst Salpetersäure oder Kaliumpermanganat gebildet wird, krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in diamantglänzenden, an der Luft verwitternden Prismen, welche schwer in Wasser und in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind. Bei 120° giebt sie ihr Krystallwasser ab, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Sie schmilzt bei 254° C.

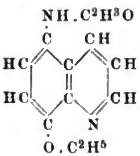
Von den vier im Benzolkern carboxylirten Chinolinmonocarbonsäuren: $C^7H^6N—CO.OH$, entstehen die Ortho-, Meta- und Para-Chinolinmonocarbonsäure durch Oxydation von Ortho-, Meta- und Para-Toluchinolin (aus den drei isomeren Toluidinen und Nitrotoluolen mit Glycerin und Schwefelsäure, entsprechend dem Chinolin, siehe S. 1237, darstellbar), die Ortho-, Para- und Ana-Chinolinmonocarbonsäure beim Erhitzen der drei isomeren Amido- und Nitrobenzoësäuren mit Glycerin und Schwefelsäure auf 150° C. Die Orthochinolinmonocarbonsäure schmilzt bei 187° C., die Metasäure bei 249° C., die Parasäure bei 291 bis 295° C. und die Anasäure über 360° C.

Als eine Oxychinolinmonocarbonsäure: $C^9H^5(OH)N—CO.OH$, ist die Kynurensäure anzusehen, die im Hundeharn bei Fleischfütterung vorkommt. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H^2O. Sie wird bei 140° C. wasserfrei und schmilzt dann bei 257° C.

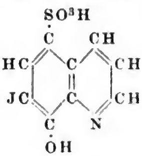
Acridinsäure: $C^9H^5N(CO.OH)^2$ (*α*-, *β*-Chinolindicarbonsäure), entsteht durch Oxydation von Acridin (s. dort) mittelst Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Nadeln, die bei 120 bis 130° Wasser und Kohlensäureanhydrid verlieren und in *β*-Chinolinmonocarbonsäure übergehen.

Bei der Destillation mit Aetzkalk liefern die sämmtlichen Chinolincarbonsäuren Chinolin.

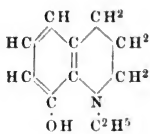
Als Abkömmlinge des Oxychinolins, bezüglich des Oxytetrahydrochinolins sind das Analgen, Loretin, Kairin, Thallin und andere arzneilich angewendete Körper zu betrachten:



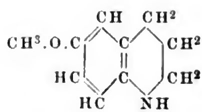
Analgen



Loretin



Kairin



Thallin.

Analgen: $C^9H^5N(O.C^2H^5)NH.C^2H^3O$, Aethoxy-Acetylamidochinolin (G. N. Vis). Zur Darstellung dieses, als Antineuralgicum arzneilich

empfohlenen Präparats wird Ortho-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$ (s. Kairin) durch Kochen mit NaOH (1 Mol.) und C^2H^5Br (1 Mol.) in alkoholischer Lösung zunächst in o-Aethoxychinolin: $C^9H^6N.OC^2H^5$, verwandelt, dieses durch Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht, unter Abkühlung, in Nitro-o-Aethoxychinolin: $C^9H^5(NO^2)N.OC^2H^5$, übergeführt, letzteres durch Zinn und Salzsäure zu der entsprechenden Amidoverbindung: $C^9H^5(NH^2)N.OC^2H^5$, reducirt und schliesslich durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid acetylirt. Das Analgen bildet, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, farblose, bei 155° C. schmelzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser (7 : 1000), leicht löslich in Alkohol sind. In säurehaltigem Wasser löst es sich unter Salzbildung zu mehr oder minder intensiv gelbroth gefärbten Flüssigkeiten auf. Ueber die Constitution des Analgen siehe oben.

Das jetzt als „Analgen oder Benzanalgen" im Handel befindliche Präparat ist die der vorstehenden Acetylverbindung entsprechende Benzoylverbindung: $C^9H^5N(O.C^2H^5)NH.C^7H^5O$. Letzteres bildet weisse, geruch- und geschmacklose Krystalle, welche bei 208° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Von Säuren wird es, unter Salzbildung, zu gefärbten Flüssigkeiten gelöst.

Loretin: $C^9H^4JN(OH)SO^3H$, Jod-Oxychinolinsulfosäure (A. Claus). Zur Gewinnung dieses, als Jodoformersatz angewendeten Arzneimittels, wird Ortho-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$ (s. Kairin) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen mit englischer Schwefelsäure in o-Oxychinolin-ana-Sulfosäure: $C^9H^5(SO^3H)N.OH$, übergeführt und letztere alsdann dadurch jodirt, dass äquivalente Mengen der Sulfosäure, Kaliumcarbonat und Jodkalium in wässeriger Lösung mit der ein Atom actives Chlor repräsentirenden Menge Chlorkalk gekocht werden und dieses Gemisch hierauf, nach dem Erkalten, mit der zur Umsetzung erforderlichen Menge Salzsäure versetzt wird. Hierdurch scheidet sich das Calciumsalz des Loretins als ein orangerothes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver aus, welches schliesslich, nach dem Auswaschen, durch Salzsäure zerlegt wird. Das Loretin bildet ein rothgelbes, krystallinisches Pulver oder intensiv gelbe, glasglänzende Nadeln, welche wenig in Wasser, Alkohol, Aether etc. löslich sind. In heisser concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung auf und wird beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser wieder krystallinisch abgeschieden. Loretin ist luft- und lichtbeständig. Beim Erhitzen bräunt es sich gegen 250° C. und wird bei 260° C., unter Entwickelung von Joddämpfen, zersetzt. Ueber die Constitution des Loretins siehe oben.

Kairin: $C^{11}H^{15}NO, HCl$. *A*-Kairin, salzsaures Aethyl-Oxytetrahydrochinolin. Dieses zeitweilig als Antipyreticum angewendete Chinolinderivat wird nach O. Fischer in folgender Weise dargestellt: Chinolin wird durch mehrtägiges Erwärmen mit der 10fachen Menge rauchender Schwefelsäure im Wasserbad, oder einstündiges Erhitzen von 1 Thl. Chinolin mit $3\frac{1}{2}$ Thln. rauchender Schwefelsäure auf 170° C. zunächst in die krystallisirbare Ortho-(o-)-Chinolinsulfosäure: $C^9H^6N.SO^3H$, übergeführt, letztere dann durch Schmelzen mit Aetznatron in o-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$, verwandelt und dieses durch Zinn und Salzsäure zu o-Oxytetrahydrochinolin: $C^9H^9NH.OH$, reducirt. Durch Einwirkung von Jodäthyl geht letztere Verbindung in ein Additionsproduct mit C^2H^5J über, welches durch Natriumcarbonat, unter Abspaltung von HJ, Aethyl-Oxytetrahydrochinolin: $C^9H^8(C^2H^5)NH.OH$, liefert. Diese Verbindung, welche aus Aether oder Ligroïn in farblosen, bei 76° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt, ist eine einsäurige Base, die

durch directe Addition mit Säuren krystallisirbare Salze liefert. Ueber die Constitution derselben siehe oben.

Das salzsaure Salz obiger Base, das eigentliche Kairin, wird erhalten durch Lösen derselben in verdünnter Salzsäure oder durch Versetzen dieser Lösung mit starker Salzsäure, worin das Hydrochlorat schwer löslich ist.

Eigenschaften. Das Kairin bildet farblose, rhombische Prismen oder ein weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver, welches sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löst. Die wässerige Lösung besitzt salzigen und zugleich kühlenden Geschmack. Beim Aufbewahren nimmt dieselbe eine bräunliche Farbe an. Durch Natriumcarbonat wird die wässerige Lösung getrübt, in Folge einer Ausscheidung der freien Base. Kali- und Natronlauge wirken ähnlich, jedoch löst sich die ausgeschiedene Base in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Die wässerige Lösung des Kairins wird durch wenig Eisenchloridlösung vorübergehend violett, durch etwas mehr Eisenchloridlösung dunkel braunroth gefärbt. Rauchende Salpetersäure färbt die Kairinlösung blutroth. Kaliumdichromatlösung ruft in verdünnter wässeriger Kairinlösung zunächst eine dunkle Färbung hervor, die sich jedoch noch nach kurzer Zeit als ein schwer löslicher, dunkelvioletter Farbstoff abscheidet, der sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst.

Prüfung. Die Reinheit des Kairins ergiebt sich durch die weisse Farbe, die krystallisirte oder wenigstens krystallinische Beschaffenheit, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol mit neutraler oder doch nur schwach saurer Reaction und durch die Flüchtigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung.

Als Kairin-M, Kairolin, wird das Methyl-Oxytetrahydrochinolin: $C^{10}H^{13}NO, HCl$ oder $C^9H^8(CH^3)NH.OH, HCl$, bezeichnet. Dasselbe wird entsprechend dem Kairin-A, unter Anwendung von CH^3J, dargestellt. Es ähnelt in seinen Eigenschaften dem Kairin-A.

Thallin: $C^9H^9(O.CH^3)NH$.

Para-Methoxytetrahydrochinolin, Tetrahydroparachinanisol.

Das Sulfat obiger Base wird wegen seiner antipyretischen, antiseptischen und gährungshemmenden Eigenschaften arzneilich angewendet (Skraup).

Zur Darstellung des Thallins wird das Para-Nitrophenol: $C^6H^4(NO^2).OH$ (s. S. 918), durch Erwärmen mit KOH, CH^3J und $CH^3.OH$ in Para-Nitrophenolmethyläther: $C^6H^4(NO^2)O.CH^3$, Para-Nitroanisol, verwandelt und letztere Verbindung hierauf durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Para-Amidophenolmethyläther: $C^6H^4(NH^2)O.CH^3$, Para-Amidoanisol, Para-Anisidin, übergeführt. Ein Gemenge von Para-Nitroanisol und Para-Amidoanisol wird sodann, ähnlich wie bei der Darstellung des Chinolins, siehe S. 1237, mit Glycerin und Schwefelsäure längere Zeit auf 140 bis 155° C. erhitzt:

$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\O.CH^3\end{cases} + C^3H^8O^3 = C^{10}H^9NO + 3H^2O + 2H,$$

1, 4 Amidoanisol — Glycerin — Para-Chinanisol

$$C^6H^4\begin{cases}NO^2\\O.CH^3\end{cases} + C^3H^8O^3 = C^{10}H^9NO + 3H^2O + 2O.$$

1, 4 Nitroanisol — Glycerin — Para-Chinanisol

Das hierbei gebildete Para-Chinanisol wird durch Natronlauge und darauf folgende Destillation als ölige Flüssigkeit abgeschieden und hierauf durch Reduction mit Zinn und Salzsäure zu Tetrahydro-Parachinanisol: $C^{10}H^{13}NO$, reducirt. Letztere Base, das freie Thallin, bildet, aus Petroleumäther umkrystallisirt, farblose, rhombische Octaëder, die bei 42° C. schmelzen. Die Krystalle zeigen cumarinartigen Geruch. Sie besitzen neutrale Reaction, lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und verbinden sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Die Constitution des Thallins wird durch die auf S. 1241 angegebene Formel illustrirt.

Thallinsulfat: $(C^{10}H^{13}NO)^2H^2SO^4 + 2H^2O$.

Thallinum sulfuricum.

Zur Darstellung des Thallinsulfats wird reines Thallin in der vierfachen Menge warmen Wassers gelöst und die Lösung mit einer berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden direct gesammelt und getrocknet oder aus Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das Thallinsulfat scheidet sich aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln aus. Das käufliche Sulfat bildet ein weisses, krystallinisches, schwach cumarinartig riechendes Pulver von säuerlich-salzigem und zugleich schwach bitterem, etwas gewürzigem Geschmack. Ueber Schwefelsäure und bei 100° C. verliert das Thallinsulfat sein Krystallwasser. Es löst sich in etwa 7 Thln. Wasser und in 100 Thln. Alkohol von 90 Proc. mit saurer Reaction. In Aether und in Chloroform ist es nur wenig löslich. Die wässerige Lösung nimmt beim Aufbewahren eine braune Farbe an. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Thallinsulfatlösung eine intensiv grüne Färbung hervor — daher der Name Thallin, von θάλλος abgeleitet —, die nach 24 Stunden in Roth übergeht. Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist die Grünfärbung beständiger. Rauchende Salpetersäure ruft in der wässerigen Lösung, jedoch erst nach dem Erwärmen, eine tief rothe Färbung hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thallinsulfat ohne Färbung auf, auf Zusatz von etwas Salpetersäure nimmt die Lösung jedoch sofort eine tief rothe Färbung an. Chlorwasser ruft in der wässerigen Lösung eine weisse Trübung und gleichzeitig eine grüne Färbung hervor; Ammoniak führt letztere Färbung in Blassröthlich über.

Prüfung. Die Reinheit des Thallinsulfats ergiebt sich durch die weisse Farbe, die krystallinische Beschaffenheit, die klare und farblose Löslichkeit in Wasser und die vollständige Flüchtigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung. Es werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Thallinhydrochlorid: $C^{10}H^{13}NO, HCl$, bildet feine, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer lösliche Nadeln. Thallintartrat: $C^{10}H^{13}NO, C^4H^6O^6$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in 10 Thln. Wasser, kaum in Alkohol löst. Thallintannat bildet ein gelbbraunes, amorphes Pulver, welches kaum in Wasser, wohl aber in Alkohol löslich ist.

Diaphterin oder Oxychinaseptol soll eine Verbindung sein von 1 Mol. Ortho-Oxychinolin (s. Kairin) mit 1 Mol. orthophenolsulfosaurem Ortho-Oxychinolin: $C^6H^4(OH)SO^3H \cdot C^9H^6(OH)N + C^9H^6(OH)N$. Dasselbe bildet gelbe, durchsichtige, bei 85° C. schmelzende Säulen, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen. In starkem Alkohol ist es schwer löslich. Beim Erhitzen über 200° C. spaltet es sich in Oxychinolin und Phenol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure geht die

Färbung in Gelb über. Sodalösung scheidet aus der wässerigen Lösung Oxychinolin aus. Antisepticum.

Thermifugin soll das Natriumsalz einer Methyl-Oxyhydrochinolincarbonsäure: $C^9H^8N(CH^3)(OH)CO.ONa$, sein. Fast farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, deren Lösung sich rasch bräunt.

Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O$.

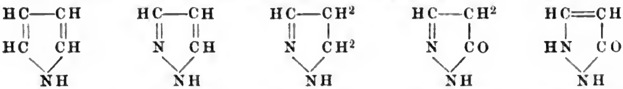
Moleculargewicht: 188.

(In 100 Theilen, C: 70,21; H: 6,39; N: 14,89; O: 8,51.)

Syn.: Dimethyl-Phenyl-Isopyrazolon, Analgesin, Anodynin, Parodyn, Phenylon, Sedatin.

Das Antipyrin, welches als Antipyreticum ausgedehnte arzneiliche Anwendung findet, wurde früher von seinem Entdecker Knorr als ein Chinolinderivat betrachtet. Nach weiterer Untersuchung ist dasselbe jedoch als ein Pyrazolabkömmling anzusehen.

Die Pyrazolverbindungen enthalten einen fünfgliederigen, aus 3 Atomen C und aus 2 Atomen N bestehenden ringförmigen Kern. Die einfachste Pyrazolverbindung, das Pyrazol: $C^3H^4N^2$, selbst ist zu betrachten als Pyrrol: $C^4H^4.NH$, in dem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist:



Pyrrol — Pyrazol — Pyrazolin — Pyrazolon — Isopyrazolon.

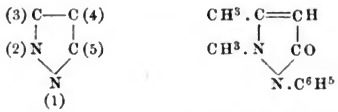
Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff entsteht aus dem Pyrazol das Pyrazolin: $C^3H^6N^2$, und aus letzterem durch Ersatz von 2 Atomen H durch O das Pyrazolon: $C^3H^4N^2O$, aus welchem durch Atomumlagerung das Isopyrazolon: $C^3H^4N^2O$, gebildet wird.

Das Pyrazol: $C^3H^4N^2$, entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin (siehe S. 255) mit Hydrazinhydrat: $N^2H^4 + H^2O$ und $ZnCl^2$, sowie durch directe Addition von Diazoessigsäure (s. S. 386) mit Acetylendicarbonsäure (s. S. 660), bezüglich deren Aether, und darauf folgendes Erhitzen der hierdurch gebildeten Pyrazoltricarbonsäure: $C^3HN^2(CO.OH)^3$. Farblose, pyridinartig riechende, bei 70° C. schmelzende Nadeln von schwach basischen Eigenschaften.

Das Pyrazolin: $C^3H^6N^2$, wird durch Einwirkung von Hydrazinhydrat: $N^2H^4 + H^2O$, auf Acroleïn (s. S. 650) bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Farblose, schwach chocoladeartig riechende, bei 144° C. siedende Flüssigkeit von basischem Charakter. Die Salze des Pyrazolins färben Holzstoff intensiv gelb.

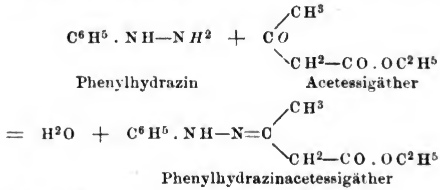
Das Pyrazolon: $C^3H^4N^2O$, ist ein farbloses, stark riechendes, bei 155° C. siedendes Liquidum, welches beim Erhitzen der Pyrazoloncarbonsäure mit Natronkalk entsteht. Der Aether letzterer Säure wird bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat: $N^2H^4 + H^2O$, auf Oxalessigsäureäther (s. S. 502) gebildet. Das Isopyrazolon: $C^3H^4N^2O$, ist nur in seinen Alkyl- und Phenylderivaten bekannt.

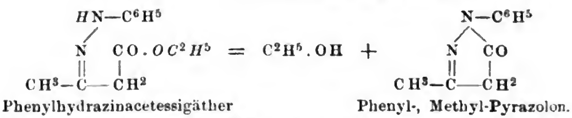
Um die Stellung der substituirenden Gruppen in diesen Kernen, speciell in dem Pyrazolonkern, angeben zu können, werden die fünf Glieder mit den Zahlen 1 bis 5 bezeichnet:



Das Antipyrin würde hiernach als (1)-Phenyl-(2,3)-Dimethyl-(5)-Isopyrazolon zu bezeichnen sein.

Darstellung. 100 g Phenylhydrazin werden mit 125 g Acetessigäther gemischt, das in Folge Bildung von Phenylhydrazinacetessigäther ausgeschiedene Wasser wird hierauf getrennt und das ölige Condensationsproduct etwa 2 Stunden im Wasserbad erwärmt, bis dasselbe nach dem Erkalten erstarrt. Das hierbei gebildete Phenyl-Methyl-Pyrazolon wird durch Waschen mit Aether und darauf folgendes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt:

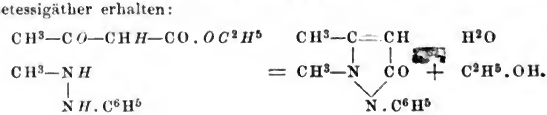




Nach dem Reichspatent No. 72 824 wird das Phenyl-, Methyl-Pyrazolon durch Einwirkung von Phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung auf Acetessigäther erzeugt, das Reactionsproduct alsdann mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Masse schliesslich im Vacuum destillirt.

Das Phenyl-Methyl-Pyrazolon bildet farblose, glänzende, bei 127° C. schmelzende Krystalle. Durch Oxydation mit Eisenchlorid oder Platinchlorid geht es in Pyrazolblau, einen dem Indigblau ähnlichen Farbstoff über. Diese Reaction kann auch zur Erkennung aller Pyrazolonderivate mit unveränderter CH^2-Gruppe dienen. Wird das Phenyl-Methyl-Pyrazolon mit CH^3J in methylalkoholischer Lösung (20 Thle. $C^{10}H^{10}N^2O$, 14 Thle. CH^3J und 20 Thle. $CH^3.OH$) auf 100 bis 110° C. erhitzt und hierauf das zunächst gebildete CH^3J-Additionsproduct mit Natronlauge behandelt, so wird unter Abspaltung von HJ Antipyrin abgeschieden. Hierbei findet gleichzeitig eine Umlagerung des Pyrazolonkerns in einen Isopyrazolonkern statt.

Das Antipyrin wird auch direct durch Erhitzen von Methyl-Phenylhydrazin und Acetessigäther erhalten:



Auch durch Erwärmen von Methyl-Phenylhydrazin mit β-Brom-Crotonsäure: $CH^3—CBr=CH—CO.OH$, in wässeriger oder alkoholischer Lösung wird Antipyrin gebildet.

Das Roh-Antipyrin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Aether, Ligroïn oder Toluol gereinigt.

Eigenschaften. Das Antipyrin bildet farblose, tafelförmige, monokline Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geruch und mild bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 113° C. Bei höherer Temperatur siedet es unter theilweiser Verkohlung und Entwickelung unangenehm riechender, alkalisch reagirender Dämpfe, während ein Theil des Antipyrins unzersetzt sublimirt. Es löst sich in weniger als 1 Thl. kalten Wassers, in etwa 1 Thl. Alkohol von 90 Proc., in 0,5 Thln. Chloroform und in etwa 50 Thln. Aether mit neutraler Reaction.

Die wässerige Lösung des Antipyrins (1:100) giebt mit Gerbsäurelösung eine starke weisse Fällung. 2 ccm wässeriger Antipyrinlösung (1:100) werden durch zwei Tropfen rauchender Salpetersäure grün und durch einen, nach vorhergegangenem Erhitzen zum Sieden zugesetzten weiteren Tropfen dieser Säure roth gefärbt. Wird eine concentrirte Lösung des Antipyrins in verdünnter Essigsäure mit Kaliumnitrit versetzt, so tritt zunächst eine dunkelgrüne Färbung und nach einiger Zeit eine Abscheidung grüner Krystalle von Nitrosoantipyrin: $C^{11}H^{11}(NO)N^2O$, ein. Eisenchlorid ruft in verdünnten Antipyrinlösungen (noch 1:100000) eine tiefrothe Färbung hervor, die auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in Gelb übergeht.

Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Antipyrin in Chloroform wird Antipyrindibromid: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, gebildet; auf Zusatz von Aether wird es in leicht zersetzbaren Krystallen abgeschieden. Schon beim Uebergiessen mit Wasser geht das Antipyrindibromid in das schwer lösliche Bromantipyrin: $C^{11}H^{11}BrN^2O$, Bromopyrin, über; farblose, bei 117° C. schmelzende Nadeln.

Wird Antipyrin in Toluollösung mit Natrium, unter Einleiten von CO^2, gekocht, so geht es in β-Methyl-Amidocrotonsäureanilid: $NH.CH^3—C.CH^3=CH—CO.NH.C^6H^5$, über; farblose, bei 145° C. schmelzende Nadeln.

Prüfung. Die Reinheit des Antipyrins ergiebt sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt: 111 bis 113° C., die Flüchtigkeit, sowie die Neutralität und Farblosigkeit der wässerigen Lösung. Schwefelwasserstoff verändere die wässerige Antipyrinlösung nicht. Concentrirte reine Schwefelsäure werde durch Antipyrin nicht gefärbt.

Antipyrinsalicylat: $C^{11}H^{12}N^2O.C^7H^6O^3$, Salipyrin, wird durch Zusammenschmelzen von 188 Thln. Antipyrin und 138 Thln. Salicylsäure im Wasserbad, und Umkrystallisiren der wieder erstarrten Masse aus verdünntem Alkohol erhalten. Farblose, kleine Krystalle oder ein weisses, krystallinisches Pulver, bei 92° C. schmelzend. Das Salipyrin löst sich in etwa 200 Thln. Wasser von 15° C. und in 25 Thln. siedendem Wasser zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit. In Chloroform ist es leicht löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Salicylsäure, beim Erwärmen mit Natronlauge Antipyrin abgeschieden. Verdünnte Eisenchloridlösung färbt die wässerige Lösung des Salipyrins violett, bei weiterem Zusatz tritt ein mehr bräunlicher Farbenton auf. Rauchende Salpetersäure ruft eine Grünfärbung in der wässerigen Lösung hervor.

Mandelsaures Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O.C^8H^8O^3$, Tussol, entsprechend dem Salipyrin, aus Antipyrin und Mandelsäure (s. S. 1006) bereitet, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder kleine, farblose, bei 53° C. schmelzende

Krystalle. In Wasser löst sich das Tussol mässig leicht zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit auf. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief roth, rauchende Salpetersäure grün.

β-Resorcylsaures Antipyrin: $(C^{11}H^{12}N^2O)^2 . C^7H^6O^4$, β-Resalgin, scheidet sich als ein allmälig erstarrendes Oel aus beim Zusammenbringen concentrirter wässeriger Lösungen von 2 Mol. Antipyrin und 1 Mol. β-Resorcylsäure (s. S. 1009). Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigäther bildet es farblose, sauer reagirende, bei 115° C. schmelzende Nadeln, welche sich in 150 Thln. kaltem und in 20 Thln. kochendem Wasser lösen. In Alkohol und in Essigäther ist es leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Resopyrin: $C^{11}H^{12}N^2O, C^6H^4(OH)^2$ (?), bildet sich als ein krystallinischer Niederschlag beim Zusammenbringen concentrirter wässeriger Lösungen von Antipyrin und Resorcin in äquivalenten Mengen. Farblose, rhombische Krystalle, die in Wasser unlöslich sind, sich dagegen leicht in Alkohol (1 : 5), weniger leicht in Aether (1 : 100) auflösen.

Chloral-Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O . CCl^3—CH(OH)^2$, Hypnal, wird erhalten beim Zusammenreiben von 188 Thln. Antipyrin und 165,5 Thln. Chloralhydrat bis zur Verflüssigung. Beim Umkrystallisiren der so resultirenden öligen Masse aus heissem Wasser scheidet sich das Chloral-Antipyrin in farblosen, octaëdrischen, bei 67 bis 68° C. schmelzenden Krystallen aus, welche sich in etwa 15 Thln. Wasser lösen.

Wendet man unter obigen Bedingungen nur 94 Thle. Antipyrin an, so soll eine Verbindung $C^{11}H^{12}N^2O . 2CCl^3—CH(OH)^2$ entstehen, die ebenfalls bei 67 bis 68° C. schmilzt, sich aber schon in 10 Thln. Wasser löst. Gegen Eisenchlorid und gegen wenig rauchende Salpetersäure verhält sich die Lösung des Chloral-Antipyrins wie die des Antipyrins.

Erwärmt man das Gemisch aus 188 Thln. Antipyrin und 165,5 Thln. Chloralhydrat einige Zeit auf 100 bis 110° C. und krystallisirt schliesslich die allmälig erstarrte Masse aus Alkohol um, so resultiren farblose, bei 186 bis 187° C. schmelzende Krystalle $C^{11}H^{12}N^2O . CCl^3—COH$, die in Wasser unlöslich sind.

Butylchloral-Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O + C^4H^5Cl^3O . H^2O$, Butylhypnal, entsprechend dem Hypnal, aus Butylchloralhydrat dargestellt, bildet farblose, bei 70° C. schmelzende Nadeln, die sich in 30 Thln. Wasser lösen.

Migraenin ist ein Gemisch aus Coffeïn, Antipyrin und Citronensäure; nach J. J. Hoffmann 89,4 Proc. Antipyrin, 8,2 Proc. Coffeïn und 0,56 Proc. Citronensäure enthaltend.

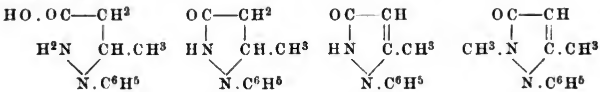
Ferropyrin: $(C^{11}H^{12}N^2O)^3Fe^2Cl^6$, Ferripyrin, *Antipyrinum cum ferro*, ist ein feines, orangerothes Pulver, welches 64 Proc. Antipyrin und 12 Proc. Eisen enthalten soll. Es löst sich in kaltem Wasser im Verhältniss von 1 : 5 zu einer blutroth gefärbten Flüssigkeit, die beim Erhitzen rubinrothe, bei 220 bis 225° C. schmelzende Blättchen abscheidet. Aus Methylalkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, lässt es sich in orangerothen, glänzenden Blättchen erhalten. In Aether ist es fast unlöslich.

Jodantipyrin: $C^{11}H^{11}JN^2O$, Jodopyrin, welches durch Einwirkung von Chlorjod auf Antipyrin gebildet wird, krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 160° C. schmelzenden Nadeln, welche schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nur schwach bräunlich.

Aethoxyantipyrin: $C^{11}H^{11}(O.C^2H^5)N^2O$, wird entsprechend dem Antipyrin, unter Anwendung von Para-Aethoxyphenylhydrazin: $C^6H^4(O.C^2H^5)NH—NH^2$ (aus Para-Phenetidin darstellbar), gewonnen. Farblose, glänzende, bei 91° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und sich ähnlich wie das Antipyrin verhalten.

Tolypyrin: $C^{12}H^{14}N^2O$, entsprechend dem Antipyrin, unter Anwendung von Para-Tolylhydrazin: $CH^3.C^6H^4—NH—NH^2$, dargestellt, bildet farblose, bitter schmeckende, bei 136 bis 137° C. schmelzende Krystalle, die sich in 14 Thln. Wasser von 15° C. lösen. Tolypyrinsalicylat: $C^{12}H^{14}N^2O.C^7H^6O^3$, Tolysal, dem Salipyrin entsprechend, bildet farblose, bei 101 bis 102° C. schmelzende Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind.

Isoantipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O$, ist dem Antipyrin in den Eigenschaften und in der Wirkung sehr ähnlich. Zu dessen Darstellung wird β-brombuttersaures Kalium: $CH^3—CHBr—CH^2—CO.OK$, in der 2½fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumacetat und einer berechneten Menge Phenylhydrazin: $C^6H^5.NH—NH^2$, versetzt, und, nachdem die Mischung sich einige Zeit selbst überlassen ist, im Dampfbad erwärmt. Schüttelt man nach dem Erkalten das Reactionsproduct mit Aether aus, so geht in letzteren das durch Wasserabspaltung aus der zunächst entstandenen Phenylhydrazinbuttersäure (I) gebildete Iso-Phenyl-Methyl-Hydropyrazolon (II) in Lösung (farblose, bei 127° C. schmelzende Nadeln). Durch Erwärmen mit einer berechneten Menge von Eisenchlorid geht letztere Verbindung in Iso-Phenyl-Methyl-Pyrazolon (III: farblose, bei 167° C. schmelzende Nadeln) über, welches schliesslich durch Methylirung mit CH^3J (s. Antipyrin) in Isoantipyrin (IV) verwandelt wird:



I. II. III. IV.

Das Isoantipyrin bildet farblose, tafelförmige, bei 113° C. schmelzende Krystalle, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen. Gegen Kaliumnitrit und gegen Eisenchlorid verhält sich das Isoantipyrin dem Antipyrin sehr ähnlich. Das salicylsaure Isoantipyrin ist, zum Unterschied von Salipyrin, nur schwer krystallisirbar; das Isoantipyrinpikrat schmilzt bei 168° C., wogegen das Antipyrinpikrat bei 187° C. schmilzt.

Das Isochinolin: C^9H^7N oder $C^6H^4<\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CH=N\end{matrix}$, zu welchem verschiedene Alkaloide, wie z. B. Hydrastin, Narcotin, Berberin, Papaverin, in naher Beziehung stehen, findet sich ebenfalls im Steinkohlentheer. Synthetisch kann es aus Homophtalsäureimid: $\begin{matrix}C^6H^4.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}>NH$ (durch Destillation von isouvitinsaurem Ammonium, s. S. 987 darstellbar), durch Erhitzen mit Zinkstaub, oder durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 150 bis 170° C. und Behandeln des hierbei zunächst gebildeten Dichlorisochinolins: $C^9H^5Cl^2N$, mit HJ und Phosphor bei 200° C. gewonnen werden. Isochinolin wird ferner erhalten beim Erhitzen von Zimmtaldoxim: $C^6H^5—CH=CH—CH:N.OH$ (Schmelzp. 138° C.), mit P^2O^5 im Wasserbad, sowie durch Eintropfen eines Ge-

mischs von 1 Thl. Benzylidenamidoacetal: $C^6H^5—CH{=}N—CH^2—CH(O.C^2H^5)^2$, und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure in 3 Thln. Schwefelsäure, die auf 160° C. erwärmt ist. Nach dem Erkalten ist das Reactionsproduct mit Wasser zu verdünnen, der abgespaltene Benzaldehyd abzudestilliren, hierauf die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch zu machen und das Isochinolin mit Wasserdämpfen überzutreiben (Ausbeute 50 Proc. der theoretischen Menge). Das hierzu erforderliche Benzylidenamidoacetal entsteht, unter Wasserabspaltung, beim Vermischen von Benzaldehyd und Amidoacetal (siehe S. 291) in äquivalenten Mengen:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C^6H^5—COH} + \underset{\text{Amidoacetal}}{\begin{array}{l} H^2N—CH^2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH(O.C^2H^5)^2 \end{array}} = \underset{\text{Benzylidenamidoacetal}}{\begin{array}{l} C^6H^5—CH{=}N—CH^2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH(O.C^2H^5)^2 \end{array}} + H^2O$$

$$\begin{array}{l} C^6H^5—CH{=}N—CH^2 \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH(O.C^2H^5)^2 \end{array} = 2C^2H^5.OH + C^6H^4\begin{array}{l} \diagup CH{=}N \\ \qquad\quad | \\ \diagdown CH{=}CH \end{array}.$$

Das Isochinolin bildet eine feste, bei 22 bis 23° C. schmelzende und bei 236 bis 237° C. siedende Masse. In seinem Verhalten ähnelt es dem Chinolin. Kaliumpermanganat führt das Isochinolin in Phtalsäure (durch Zerstörung des Pyridinkerns) und in β-, γ-Pyridindicarbonsäure, Cinchomeronsäure (durch Zerstörung des Benzolkerns) über. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht das Isochinolin in Tetrahydroisochinolin: $C^9H^{10}.NH$, über; farblose, bei 232 bis 233° C. siedende Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von Benzotrichlorid: $C^6H^5.CCl^3$, auf ein Gemisch gleicher Molecüle α-Methylchinolin und Isochinolin, bei Gegenwart von $ZnCl^2$, entsteht ein schön rother Farbstoff, das Chinolinroth: $C^{26}H^{19}ClN^2$.

Lepidine oder Methylchinoline: $C^9H^6(CH^3)N$, sind in sieben Isomeren bekannt:

1. α-Methylchinolin, Chinaldin, findet sich im Steinkohlentheer. Künstlich wird es durch Condensation von Ortho-Amidobenzaldehyd mit Aceton (s. S. 1236), sowie durch Einwirkung von Anilin auf Acetaldehyd (s. S. 1235), erhalten. Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von 1 Thl. Anilin, $1^1/_2$ Thln. Paraldehyd und 2 Thln. roher Salzsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad und destillirt dann das Product mit Natronlauge. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit, die bei 246 bis 247° C. siedet. Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen. Die wässerige Lösung der letzteren wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Tetrahydromethylchinolin: $C^6H^4{=}C^3H^5(CH^3).NH$, welches bei 247 bis 248° C. siedet, reducirt. Durch Chromsäure wird das Methylchinolin zu α-Chinolincarbonsäure: $C^9H^6N—CO.OH$ (s. S. 1241), durch Kaliumpermanganat zu Acetyl-Orthoamidobenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases} NH.C^2H^3O \\ CO.OH \end{cases}$, oxydirt; farblose, bei 180° C. schmelzende Nadeln.

Durch Erhitzen von 2 Thln. Chinaldin, 1 Thl. Pthalsäureanhydrid und 1 Thl. $ZnCl^2$ auf 200° C. entsteht ein schön gelber Farbstoff, das Chinolingelb oder Chinophtalon: $C^{18}H^{11}NO^2$. Das Chinolingelb des Handels, welches Wolle und Seide schön gelb färbt, ist das Natriumsalz der Sulfosäure dieses Farbstoffs.

2. β-Methylchinolin (aus Anilin und Propionaldehyd, siehe S. 1235) siedet bei 250° C.; 3. γ-Methylchinolin, Lepidin, findet sich im Stein-

kohlentheer und in den Destillationsproducten des Cinchonins mit KOH. Es siedet bei 255° C.

Die weiteren vier isomeren Methylchinoline, welche die CH^3-Gruppe im Benzolkern enthalten und daher auch als Methylbenzchinoline bezeichnet werden, bilden sich, entsprechend dem Chinolin, durch Erhitzen der drei isomeren Toluidine und Nitrotoluole mit Glycerin und Schwefelsäure: Toluchinoline —. Die Orthoverbindung siedet bei 247 bis 248° C., die Metaverbindung bei 250° C., die Paraverbindung bei 257 bis 258° C. und die Anaverbindung bei 250 bis 252° C.

Cryptidine: $C^{11}H^{11}N$, existiren der Theorie nach in sehr zahlreichen Isomeren, die sich zum Theil als Aethylchinoline, zum Theil als Dimethylchinoline charakterisiren. Die im Steinkohlentheer vorkommenden und bei der Destillation von Cinchonin mit KOH sich bildenden, gegen 270° C. siedenden Cryptidine sind bisher nur sehr wenig bekannt.

Basen der Formel $C^{12}H^{13}N$ und $C^{13}H^{15}N$ sind ebenfalls nach den auf S. 1235 u. f. angegebenen synthetischen Methoden dargestellt worden.

α-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Anilin und Salzsäure auf 200° C. darstellbar, bildet Nadeln, die bei 84° C. schmelzen. β-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Condensation von 1,2-Amidobenzaldehyd mit Phenylacetaldehyd durch Natronlauge zu erhalten, ist ein in der Kälte erstarrendes Oel.

γ-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, scheint zu den Chinaalkaloiden in Beziehung zu stehen; krystallinische Flocken oder Nadeln vom Schmelzp. 61 bis 62° C. Para-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Erhitzen von Para-Amidodiphenyl, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure darstellbar, bildet rhombische, bei 110° C. schmelzende Tafeln.

Naphtochinoline: $C^{13}H^9N$, entstehen durch Erhitzen von α- und β-Naphtylamin mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. α-Naphtochinolin schmilzt bei 50° C., β-Naphtochinolin bei 90° C. Phenanthroline: $C^{12}H^8N^2$, werden durch Erhitzen von m- und p-Diamidobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure gebildet; Anthrachinolin: $C^{17}H^{13}N$, wird durch Erhitzen von Amidoanthracen, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erzeugt.

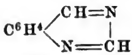
Chinoxaline nennt man Abkömmlinge des Chinoxalins, einer Verbindung, die durch Einwirkung von Ortho-Diamidobenzol auf Glyoxal in wässeriger Lösung bei 50 bis 60° C. gebildet wird:

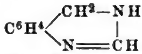
$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} NH^2 \\ NH^2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} N{=}CH \\ | \\ N{=}CH \end{matrix}\right. + 2H^2O.$$

Die sauerstofffreien Chinoxaline sind schwache, einsäurige Basen von chinolinartigem Geruch, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Chinoxalin: C^8H^6N, Chinazin, ist eine weisse, bei 27° schmelzende, bei 229° C. siedende Krystallmasse.

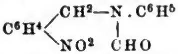
Chinazoline und Dihydrochinazoline leiten sich von den, dem Chinolin nahestehenden Verbindungen

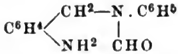

Chinazolin

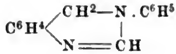

Dihydrochinazolin

ab.

Orexinhydrochlorid: $C^{14}H^{12}N$, HCl + $2H^2O$, Phenyldihydrochinazolinhydrochlorid, ist als Stomachicum arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben lässt man zunächst Natrium auf eine Lösung von Formanilid: $C^6H^5.NH.CHO$ (s. S. 894), in Benzol einwirken und führt alsdann das hierbei gebildete Natriumformanilid: $C^6H^5.NNa.CHO$, durch Einwirkung von Ortho-Nitrobenzylchlorid: $C^6H^4(NO^2)—CH^2Cl$, in Ortho-Nitrobenzylformanilid über. Wird letzteres hierauf mit Zinn und Salzsäure reducirt, so verwandelt es sich intermediär in Ortho-Amidobenzylformanilid, welches jedoch, unter Abspaltung von Wasser, direct in Phenyldihydrochinazolin (Orexin) übergeht:


o-Nitrobenzylformanilid


o-Amidoverbindung


Orexin.

Das bei der Reduction zunächst gebildete Zinndoppelsalz wird durch H^2S zerlegt und die Lösung alsdann zur Krystallisation eingedampft.

Das Orexinhydrochlorid bildet kleine, farblose, bei 80° C. schmelzende Nadeln, die sich in 13 bis 15 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen. Bei der Aufbewahrung im Exsiccator verliert das Salz sein Krystallwasser; wasserfrei schmilzt es alsdann bei 221° C. Das Salz zeigt einen bitteren und zugleich scharfen Geschmack.

Acridine sind Derivate des Acridins: $C^{13}H^9N$, oder



die Acridine entstehen durch Erhitzen von Diphenylamin: $(C^6H^5)^2NH$, mit Fettsäuren, z. B.:

$$(C^6H^5)^2NH + H—CO.OH = (C^6H^4)^2N—CH + 2H^2O.$$

Die Acridine sind schwache Basen, die durch Reduction in Dihydroacridine, die keine basischen Eigenschaften mehr zeigen, übergehen.

Acridin: $C^{13}H^9N$, findet sich im Steinkohlentheer und kann aus den bei 320 bis 360° C. siedenden Antheilen durch Schwefelsäure extrahirt werden. Farblose, stechend riechende, bei 110° C. schmelzende, sublimirbare Blättchen.

N. Pflanzenbasen oder Alkaloide.

Als Pflanzenbasen oder Alkaloide bezeichnet man eine Anzahl stickstoffhaltiger, meist durch starke physiologische Wirkungen ausgezeichneter, im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender, basischer Verbindungen. Die Mehrzahl der Alkaloide enthält als Elementarbestandtheile,

ausser **Stickstoff**, noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; nur sehr wenige sind sauerstofffrei.

Vorkommen. Die Pflanzenfamilien, in denen bis jetzt Alkaloide aufgefunden worden sind, gehören mit wenigen Ausnahmen zu den dicotyledonischen Gewächsen. Von den Monocotyledonen hat fast nur die Familie der Colchicaceen, von den Cryptogamen haben nur einige Pilz- und Lycopodiumarten einen Gehalt an Alkaloiden aufzuweisen. Die Mehrzahl der Pflanzenfamilien scheint frei von Alkaloiden zu sein; besonders reich daran sind z. B.: die Familien der Papaveraceen, der Cinchonaceen, der Strychnaceen, der Apocyneen, der Solaneen, der Berberideen etc. In der Regel beträgt jedoch auch hier der Alkaloidgehalt nur wenige Procente der betreffenden Pflanzentheile, während derselbe in vielen anderen Fällen kaum $^1/_{10}$ Proc. und noch weniger erreicht. Den grössten Gehalt an Alkaloiden besitzen die Chinarinden (s. dort). Das Vorkommen der Pflanzenbasen scheint im engen Zusammenhang zu stehen mit dem Charakter und der Organisation der betreffenden Pflanzenfamilien. In den meisten Fällen sind in den verschiedenen Pflanzenfamilien, soweit sie überhaupt Alkaloide enthalten, verschiedene Pflanzenbasen enthalten; nur selten kommt eine Base in mehreren Pflanzenfamilien gleichzeitig vor (z. B. Berberin). Am reichlichsten finden sie sich in den Früchten und Samen der betreffenden Pflanzen, bei baumartigen Gewächsen jedoch auch häufig in der Rinde derselben vor. In den einzelnen Pflanzentheilen sind sie im Allgemeinen nicht frei vorhanden, sondern gebunden an Säuren, in Form von Salzen. Eine Ausnahme hiervon machen die Basen der Angosturarinde. Ob die Alkaloide bei dem Stoffwechsel des pflanzlichen Organismus eine bestimmte Rolle spielen, oder ob sie nur als Ausscheidungsproducte aufzufassen sind, ist bis jetzt unentschieden.

Darstellung. Die Gewinnungsweise der Alkaloide ist je nach der chemischen und physikalischen Natur derselben eine verschiedene. Die flüchtigen Pflanzenbasen werden gewöhnlich in der Weise dargestellt, dass man die genügend zerkleinerten Vegetabilien nach Zusatz von Aetznatronlösung oder von Kalkmilch mit Wasserdämpfen der **Destillation** unterwirft und alsdann aus dem wässerigen Destillat die im freien Zustand befindlichen Basen in geeigneter Weise (siehe Coniin) zur Abscheidung bringt. Die nicht flüchtigen oder doch nur sehr schwer flüchtigen Pflanzenbasen werden im Allgemeinen den betreffenden Pflanzentheilen durch **Extraction** mit angesäuertem Wasser oder Alkohol entzogen. Aus den auf diese Weise gewonnenen Auszügen scheidet man, nach vorhergegangener Concentration, bisweilen auch nach vorheriger Ausfällung der von Alkohol befreiten Auszüge mit Bleiacetat und daraufgolgender Entbleiung der Filtrate durch H^2S oder verdünnte Schwefelsäure, die Basen durch Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder durch Aetzkalk oder gebrannte Magnesia ab und reinigt die hierdurch entstehenden Niederschläge, welche die freien Basen in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser enthalten, durch Umkrystallisation aus Alkohol, Aether, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln. Für die wenigen in Wasser leicht löslichen, nicht flüchtigen Alkaloide kann die Schwerlöslichkeit gewisser Salze oder Doppelsalze

derselben — Fällung der Lösungen durch Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium etc. — mit Erfolg zur Abscheidung benutzt werden. Die Details der einzelnen Darstellungsmethoden werden später erörtert werden.

Eigenschaften. Die sauerstofffreien, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Alkaloide bilden meist bei gewöhnlicher Temperatur wasserhelle, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, welche meist einen intensiven, charakteristischen Geruch besitzen (z. B. Coniin, Nicotin). Bei der Berührung mit Luft nehmen sie in Folge einer theilweisen Oxydation allmälig eine gelbe bis braunschwarze Färbung an. Sauerstofffreie, krystallisirbare Alkaloide sind bisher nur zwei, das Wrightin und das Aribin, bekannt. Die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen sind bei gewöhnlicher Temperatur feste, meist gut krystallisirbare, geruchlose Körper. Beim Erhitzen erleiden sie grösstentheils eine Zersetzung; nur wenige davon (z. B. Coffeïn und Theobromin) lassen sich in etwas beträchtlicher Menge unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind die Alkaloide mit wenigen Ausnahmen (z. B. Colchicin, Physostigmin, Curarin) schwer löslich. Alkohol löst sie ohne Ausnahme, wogegen Aether manche Alkaloide (z. B. Morphin) gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge zu lösen vermag. Chloroform, Amylalkohol, Essigäther und Benzol, weniger Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, lösen sie in reichlicher Menge auf. Die Lösungen der Pflanzenbasen reagiren gegen Lackmuslösung (Phenolphtaleïn wird meist nicht geröthet) stärker oder schwächer alkalisch und besitzen meist einen intensiv bitteren Geschmack. Mit wenigen Ausnahmen (z. B. Berberin, Harmalin, Piperin) sind sie ungefärbt. Die Lösung der grossen Mehrzahl der Pflanzenbasen lenkt zum Unterschied von den künstlich dargestellten Basen (Amin-, Pyridin- und Chinolinbasen), welche sämmtlich optisch inactiv sind, die Schwingungsebene des polarisirten Lichts stärker oder schwächer, bald nach rechts, bald nach links, ab.

Mit Säuren verbinden sich die Alkaloide, ähnlich wie das Ammoniak und die Aminbasen, ohne Abspaltung von Wasser, direct zu Salzen, z. B.:

$$\underset{\text{Strychnin}}{C^{21}H^{22}N^2O^2} + HCl = \underset{\text{Salzsaures Strychnin.}}{C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl}$$

Die basischen Eigenschaften der Alkaloide sind schwächer als die der ätzenden und kohlensauren Alkalien, des Ammoniaks, der ätzenden alkalischen Erden und des Magnesiumhydroxyds, dagegen häufig stärker als die der Hydroxyde der Schwermetalle. Erstere Verbindungen vermögen daher die Alkaloidsalze unter Abscheidung der freien Basen zu zerlegen, während letztere in ihren Salzlösungen durch Alkaloidlösung meist als Hydroxyde abgeschieden werden, z. B.:

$$\underset{\text{Salzsaures Coniin}}{C^8H^{17}N, HCl} + KOH = KCl + H^2O + \underset{\text{Coniin}}{C^8H^{17}N}$$

$$\underset{\text{Coniin}}{6\,C^8H^{17}N} + Fe^2Cl^6 + 6\,H^2O = Fe^2(OH)^6 + \underset{\text{Salzsaures Coniin.}}{6\,C^8H^{17}N, HCl}$$

Die Salze der Alkaloide sind zum Unterschied von den freien Basen meist in Wasser leicht löslich, in Benzol, Aether, Chloroform und Amylalkohol dagegen unlöslich. Alkohol vermag die Mehrzahl der Alkaloidsalze zu lösen. Mit Platin- und Goldchlorid vereinigen sich die salzsauren Salze der Alkaloide zu schwer löslichen, meist gut krystallisirenden Doppelverbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung den entsprechenden Verbindungen des Ammoniaks und der Aminbasen gleichen, z. B.:

$(NH^4Cl)^2 + PtCl^4$	$[NH^2(CH^3), HCl]^2 + PtCl^4$	$[C^8H^{17}N, HCl]^2 + PtCl^4$
Ammoniumplatinchlorid	Methylaminplatinchlorid	Coniinplatinchlorid.

Auch mit den Chloriden und Jodiden des Quecksilbers, Wismuths, Zinks und Cadmiums vereinigen sich die Alkaloide zu schwer löslichen, mehr oder minder charakteristischen Doppelsalzen. Aehnliches gilt von der Gerbsäure, der Phosphomolybdänsäure, der Phosphowolframsäure und der Pikrinsäure, welche beinahe alle Alkaloide, und zwar noch in den verdünntesten Lösungen, in Gestalt von Salzen, die in Wasser und verdünnten Säuren nahezu unlöslich sind, abscheiden. Die Lösungen obiger Agentien werden daher mit Vortheil zur Erkennung und zum qualitativen Nachweis der Pflanzenbasen überhaupt verwendet — allgemeine Alkaloidreagentien —.

Concentrirte Schwefelsäure färbt verschiedene Alkaloide in intensiver und charakteristischer Weise. Aehnliche Farbenerscheinungen werden auch durch Schwefelsäure hervorgerufen, welche zuvor mit einer geringen Menge Salpetersäure, Ammoniummolybdat oder Ammoniumvanadat versetzt war. Ueber die chemische Ursache dieser oft sehr schönen und für die einzelnen Pflanzenbasen charakterischen Färbungen ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt. Das Gleiche gilt von den Farbenerscheinungen, welche kalte concentrirte Salpetersäure bei einigen Alkaloiden hervorruft. Nur in verhältnissmässig seltenen Fällen ist es bisher gelungen, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkaloide Nitroproducte (z. B. vom Strychnin, Brucin, Codeïn, Harmalin) oder gut charakterisirte Oxydationsproducte (z. B. vom Chinin, Cinchonin, Berberin) zu erhalten. Meist entstehen nur dunkel gefärbte, harzartige, schwer zu trennende und zu kennzeichnende Producte. Concentrirte Salzsäure bewirkt in der Wärme bisweilen eine Abspaltung von Wasser (z. B. bei Morphin und Codeïn), bisweilen zerlegt sie auch die Pflanzenbasen in einfachere, kohlenstoffärmere Basen und in stickstofffreie Verbindungen (Säuren) (z. B. Atropin, Hyoscyamin, Cocaïn). Aehnliche Spaltungen werden bei einigen Alkaloiden durch Kochen derselben mit verdünnter Aetzkalilösung oder mit ätzenden alkalischen Erden herbeigeführt (z. B. Veratrin, Piperin, Cocaïn, Atropin). Bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat werden die Alkaloide in tief greifender Weise zersetzt. Der in denselben enthaltene Stickstoff entweicht hierbei in Gestalt von Ammoniak, Methylamin und bisweilen auch von Trimethylamin; gleichzeitig treten auch Pyridin- und

Chinolinbasen unter den Zersetzungsproducten auf. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat und mittelst Chromsäure werden aus mehreren Alkaloiden Pyridincarbonsäuren (s. dort) erhalten. Chlor erzeugt neben harzartigen Zersetzungsproducten bisweilen auch gut charakterisirte Substitutionsproducte. Glatter verläuft die Bildung von Substitutionsproducten bei der Einwirkung von Brom. Jod vereinigt sich mit der Mehrzahl der Alkaloide oder deren Jodiden zu schwer löslichen, braunschwarz gefärbten, meist gut krystallisirenden Additionsproducten, den sogenannten Perjodiden. Aehnlich verhält sich bisweilen auch das Brom: Bildung von Perbromiden —. Chlorjodlösung scheidet aus Alkaloidsalzlösungen gelb gefärbte Chlorjodadditionsproducte ab, die durch Ammoniak eine schwarze Färbung annehmen. Gegen Alkyljodide verhalten sich die Alkaloide ebenso wie die Aminbasen (vergl. S. 663 u. f.), indem sie, entsprechend den tertiären Basen, mit Alkyljodiden zunächst Additionsproducte liefern (Coniin, Conhydrin, Carpaïn, Cytisin, Ephedrin und Guvacin ausgenommen), die ihrerseits dann durch feuchtes Silberoxyd in Ammoniumbasen übergeführt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{19}NO^3} + CH^3J = \underset{\text{Morphinmethyljodid}}{C^{17}H^{19}NO^3 . CH^3J}$$

$$\underset{\text{Morphinmethyljodid}}{2C^{17}H^{19}NO^3 . CH^3J} + Ag^2O + H^2O = \underset{\text{Morphiumethylhydroxyd.}}{2C^{17}H^{19}NO^3 . CH^3 . OH} + 2AgJ$$

Die Alkaloidammoniumbasen zeigen beim Erhitzen ein etwas abweichendes Verhalten von den Alkylammoniumbasen. Während letztere durch trockene Destillation unter Abspaltung des Alkylhydroxyds in tertiäre Basen zurückverwandelt werden, gehen erstere häufig unter Wasserabspaltung in alkylirte, den Charakter tertiärer Basen tragende Alkaloide über, z. B.:

$$\underset{\text{Tetramethylammonium-hydroxyd}}{(CH^3)^4N . OH} = CH^3 . OH + \underset{\text{Trimethylamin}}{(CH^3)^3N}$$

$$\underset{\text{Tetraäthylammonium-hydroxyd}}{(C^2H^5)^4N . OH} = C^2H^4 + H^2O + \underset{\text{Triäthylamin}}{(C^2H^5)^3N}$$

$$\underset{\text{Methylconiin-methylhydroxyd}}{C^8H^{16}(CH^3)N . CH^3 . OH} = H^2O + \underset{\text{Dimethyl-coniin.}}{C^8H^{15}(CH^3)^2N}$$

Wird das in obiger Weise alkylirte Alkaloid durch Jodalkyl und darauf folgende Einwirkung von feuchtem Silberoxyd von Neuem in eine Ammoniumbase verwandelt und diese dann abermals der trockenen Destillation unterworfen, so resultirt meist eine stickstofffreie Verbindung, Wasser und eine Aminbase, z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylconiin-methylammoniumhydroxyd}}{C^8H^{15}(CH^3)^2N . CH^3 . OH} = N(CH^3)^3 + H^2O + \underset{\text{Conylen.}}{C^8H^{14}}$$

Auf diese Weise — Hofmann'sche Reaction — ist z. B. Methylpiperidin: $C^5H^{10}(CH^3)N$, in Piperylen: C^5H^8, Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, in ein Phenanthrenderivat: $C^{15}H^{10}O^2$, Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, in Hydrastonsäure: $C^{20}H^{18}O^7$, übergeführt worden, und dürfte diese Reaction auch bei anderen Alkaloiden zu stickstofffreien, einfacher constituirten Verbindungen führen, welche ihrerseits geeignet sind, über die chemische Natur der betreffenden Alkaloide selbst Aufschluss zu geben.

Schwefelwasserstoff führt einige Alkaloide in leicht zersetzbare Polysulfhydrate (z. B. Strychnin, Brucin, Berberin) über.

Constitution. Unsere Kenntnisse der Constitution der Alkaloide sind bis jetzt nur noch sehr lückenhafter Natur, da von der Mehrzahl der Pflanzenbasen nur wenig mehr als die Elementarzusammensetzung, und auch diese keineswegs immer mit Sicherheit bekannt ist. Aus ihrem gesammten chemischen Verhalten geht jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit hervor, dass ein Theil derselben den Aminbasen zur Seite zu stellen ist, ein anderer Theil davon zu den Pyridin- und Chinolinbasen in naher Beziehung steht. Die letztere Art von Alkaloiden, welche sich als Derivate des Pyridins oder Chinolins, bezüglich Isochinolins, namentlich durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel kennzeichnen, scheint, wenigstens soweit unsere heutigen Kenntnisse reichen, die Mehrzahl der Pflanzenbasen zu bilden. Es würde jedoch vorläufig verfehlt sein, alle Alkaloide schlechtweg als Pyridin- und Chinolinderivate zu definiren, da schon jetzt Pflanzenbasen bekannt sind, die weder einen Pyridin-, noch einen Chinolinkern enthalten, z. B. das Morphin und andere Papaveraceenbasen. Aus dem Verhalten gegen Alkyljodide geht, wie schon erwähnt, hervor, dass fast sämmtliche wichtigere Pflanzenbasen den Charakter tertiärer Basen (vergl. S. 663) tragen. Nur Coniin, Conhydrin, Carpaïn, Ephedrin, Guvacin und Cytisin sind bis jetzt als secundäre Monamine erkannt worden. Die Synthese der Alkaloide ist trotz zahlreicher in dieser Richtung angestellter Versuche bisher nur in bescheidenem Umfang gelungen. Da jedoch bereits die vollständige Synthese des Coniins und des Piperins, sowie die Rückbildung des Atropins, Cocaïns und Pilocarpins aus den Zersetzungsproducten derselben realisirt ist, so ist hierdurch die Ausführbarkeit von Alkaloidsynthesen bewiesen und dürfte daher die künstliche Darstellung der übrigen Alkaloide nur eine Frage der Zeit sein.

Anwendung. Die Alkaloide finden theilweise wegen ihrer starken physiologischen Wirkung, besonders in Gestalt ihrer Salze, ausgedehnte arzneiliche Anwendung. Auch die Wirksamkeit zahlreicher, als Arzneimittel angewendeter Pflanzentheile und Pflanzenextracte ist auf einen Alkaloidgehalt derselben zurückzuführen.

Nachweis der Alkaloide in toxicologischen Fällen.

Die Auffindung und Charakterisirung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gehört zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen

Chemie. Obschon die Mehrzahl der Alkaloide sich im reinen Zustand durch höchst empfindliche und charakteristische Reactionen auszeichnet, so ist ihr Nachweis und ihre Erkennung im nicht ganz reinen Zustand doch häufig sehr schwierig, da oft sehr geringe Beimengungen fremder Stoffe die Einzelreactionen verwischen und in Folge dessen dieselben leicht trügerisch machen. Bei dem Nachweis der Alkaloide in toxicologischen Fällen ist daher die Isolirung des fraglichen Gifts in Substanz, und zwar in möglichster Reinheit, für den Gerichtschemiker ein unerlässliches Erforderniss. Eine derartige Abscheidung der Alkaloide aus Speisen und Contentis oder anderen vegetabilischen und animalischen Untersuchungsobjecten ist eine überaus schwierige Aufgabe, da es sich hierbei gewöhnlich nur um Isolirung höchst geringer Mengen von Giften handelt. Dieselbe wird noch erschwert durch den häufigen Mangel scharfer und leicht ausführbarer Trennungsmethoden, sowie durch die verhältnissmässig geringe Beständigkeit, welche ein Theil der Pflanzenbasen bei der Behandlung mit chemischen Agentien zeigt. Die bei der Auffindung der Alkaloide zu überwindenden Schwierigkeiten werden noch bedenklich durch den Umstand erhöht, dass bei der Fäulniss der Leichentheile, vermuthlich durch Zersetzung der Eiweisskörper, Stoffe gebildet werden — die Ptomaïne oder Leichenalkaloide —, welche in ihrem chemischen, ja sogar auch zum Theil in dem physiologischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit einigen Alkaloiden zeigen und so leicht zu Täuschungen nicht nur Veranlassung geben können, sondern bereits mehrfach Veranlassung gegeben haben. In Berücksichtigung der zahlreichen Schwierigkeiten, mit denen die Ausmittelung der Alkaloide verknüpft ist, sollte dieselbe in toxicologischen Fällen nur von solchen Apothekern oder Chemikern übernommen werden, welche durch reichliche Uebung sich in den Besitz der nöthigen Erfahrungen auf diesem schwierigen Gebiet der analytischen Chemie gesetzt haben. Die Lösung dieser schwierigen Aufgabe wird allerdings bisweilen durch den Umstand erleichtert, dass bei Alkaloidvergiftungen durch die Art des Todes oder durch die Reste des betreffenden Gifts Anhaltspunkte oder wenigstens Fingerzeige für die Natur der giftigen Substanz geliefert werden. In den meisten Fällen wird es sich daher um die Auffindung eines bestimmten Alkaloids und nicht um eine Prüfung auf alle wichtigeren Pflanzenbasen handeln.

Ist zwischen der Vergiftung und dem eingetretenen Tode nicht allzuviel Zeit verstrichen, so sind in erster Linie der Magen und sein Inhalt als Untersuchungsobjecte ins Auge zu fassen. Liegt ein etwas längerer Zwischenraum zwischen Intoxication und Tod, so ist bei vielen Alkaloiden auch der Darm, das Blut, bisweilen auch die Leber, die Niere, die Milz und der Harn zur Untersuchung mit zu verwenden. Ist das Untersuchungsobject bereits in starke Fäulniss übergegangen, so kann die Mehrzahl der Alkaloide, ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, kaum noch nachgewiesen werden. Einige Pflanzenbasen, wie z. B. das Strychnin, zeichnen sich allerdings durch grosse Beständigkeit aus.

Das gewöhnlich zur Ausmittelung von Alkaloiden zur Anwendung kommende Verfahren beruht darauf, dass die Salze der Pflanzenbasen, namentlich bei Gegenwart von freier Säure, in Wasser leicht löslich sind und diesen Lösungen, mit sehr wenigen Ausnahmen, durch Schütteln mit Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol etc. nicht entzogen werden, während durch letztere Lösungsmittel Fette, Farbstoffe und andere die Alkaloidsalzlösungen verunreinigende Körper aufgenommen werden. Setzt man aber die Alkaloide durch Zusatz von Natronhydrat oder Natriumcarbonat aus ihren Salzen in Freiheit und schüttelt die betreffenden Flüssigkeiten alsdann von Neuem mit jenen

Lösungsmitteln, so werden sie von letzteren aufgenommen und bleiben beim Verdunsten dieser Auszüge in grösserer oder geringerer Reinheit zurück. Sollte die aufzusuchende Pflanzenbase hierbei noch nicht in genügender Reinheit zurückbleiben, so lässt sich dieselbe dadurch weiter reinigen, dass man den Verdunstungsrückstand in säurehaltigem Wasser löst, dieser Lösung nach der Filtration durch Ausschütteln mit Aether etc. die Verunreinigungen entzieht, und alsdann aus derselben, nachdem sie alkalisch gemacht ist, durch erneutes Ausschütteln mit Aether etc. das Alkaloid extrahirt. Auf den angegebenen Principien basiren die Ausmittelungsverfahren von Stas, von Erdmann und v. Uslar, von Dragendorff, von Otto etc.

Das von J. und R. Otto modificirte und verbesserte Verfahren von Stas, welches bei sorgfältiger Handhabung stets befriedigende Resultate liefert, wird in folgender Weise angewendet: Das sorgfältig zerkleinerte Untersuchungsobject wird mit der doppelten Menge starken Alkohols übergossen und nach dem Zusatz von Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaction einige Zeit bei mässiger Wärme digerirt; bei Gegenwart von Physostigmin ist die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschluss von Licht vorzunehmen. Nach dem Erkalten wird der Auszug filtrirt, der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen und von Neuem in gleicher Weise mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Die vereinigten, filtrirten Auszüge werden hierauf bei mässiger Wärme auf ein kleines Volum verdunstet, der Rückstand durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter filtrirt und alsdann zur Extractconsistenz (anfänglich im nicht siedenden Wasserbad, schliesslich über Schwefelsäure) eingedampft. Den hierbei verbleibenden Rückstand vermischt man allmälig mit so viel absolutem Alkohol, dass durch weiteren Zusatz keine neue Abscheidung mehr erfolgt, filtrirt hierbei von Neuem, verdunstet das Filtrat und nimmt den Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser auf. Die eventuell abermals filtrirte Lösung wird hierauf mit dem gleichen Volum alkoholfreien Aethers einige Zeit tüchtig geschüttelt, der Aether nach vollzogener Klärung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und letztere sodann von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Letztere Operation ist so oft zu wiederholen, als der Aether noch gefärbt erscheint, bezüglich von demselben noch etwas gelöst wird. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wird hierauf zur Entfernung der mitgelösten Weinsäure mit verdünnter Natronlauge annähernd neutralisirt (er reagire noch sauer), von Neuem mit Aether ausgeschüttelt und die Auszüge auf Uhrgläsern oder in Glasschalen verdunstet. Die ersten, meist stärker gefärbten Auszüge, welche ein unreineres Product liefern als die letzten, weniger gefärbten, lässt man zweckmässig für sich verdunsten.

I. Von den Alkaloiden wird aus saurer Lösung von Aether nur Colchicin und etwas Coffeïn aufgenommen; von giftigen Bitterstoffen werden gelöst Digitalin, Cantharidin und Pikrotoxin.

Die durch Ausschütteln mit Aether von Colchicin etc. befreite saure Alkaloidsalzlösung wird zur weiteren Untersuchung zunächst durch Erwärmen vollständig von Aether befreit, alsdann mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, um die Basen frei zu machen und eventuell vorhandenes Morphin durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen, und hierauf von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Bleibt beim Verdunsten einer Probe des wieder abgeschiedenen Aethers auf einem Uhrglas ein Alkaloid als Rückstand (über dessen Erkennung s. unten), so ist das Ausschütteln mit Aether so oft zu wiederholen, als davon noch etwas aufgenommen wird. Die grosse Mehrzahl der wichtigeren Alkaloide werden mit Ausnahme von Morphin, Narceïn, Cytisin und Curarin unter obigen Bedingungen von dem Aether aufgenommen und bleiben beim

Verdunsten desselben in grösserer oder geringerer Reinheit zurück. Zur eventuellen Reinigung behandle man den Rückstand, wie S. 1259 erörtert ist.

II. Aus alkalischer Flüssigkeit werden von dem Aether aufgenommen z. B. Coniin, Nicotin, Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Solanidin, Chinin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Emetin, Delphinin, Pilocarpin, Cocaïn, sowie auch Colchicin, Coffeïn und von den Bitterstoffen Digitalin.

Zur Abscheidung von Morphin, Narceïn und Cytisin wird die alkalische Alkaloidlösung durch Erwärmen von Aether befreit, sodann zur Ausscheidung des Morphins mit etwas concentrirter Chlorammoniumlösung versetzt und hierauf wiederholt mit Amylalkohol (Siedep. 130 bis 131° C.), der auf 50 bis 60° C. erwärmt ist, oder mit Chloroform ausgeschüttelt.

III. Bei der Verdunstung des Amylalkohols, bezüglich des Chloroforms, im Wasserbad verbleiben eventuell Morphin, Narceïn und Cytisin als Rückstand und können in der üblichen Weise (s. S. 1259) weiter gereinigt werden.

IV. In der mit Amylalkohol ausgeschüttelten Flüssigkeit können noch Curarin, Solanin, Apomorphin (siehe auch dort), Berberin*) und etwas Narceïn, sowie von nicht giftigen Basen Cinchonin enthalten sein. Zu deren Abscheidung verdunstet man die betreffende Flüssigkeit nach Zusatz von etwas reinem Sand bei mässiger Wärme zur Trockne, extrahirt den zerriebenen Rückstand mit absolutem Alkohol, leitet in die Lösung zur Abscheidung des freien Alkalis Kohlensäureanhydrid und verdunstet sie nach der Filtration im Wasserbad. Durch Lösen des Verdunstungsrückstands in heissem Wasser, Filtriren der Lösung, Wiedereindampfen derselben und abermaliges Lösen in starkem Alkohol kann das Curarin etc. weiter gereinigt werden.

Handelt es sich nur um die Abscheidung eines bestimmten Alkaloids, so kann naturgemäss der im Vorstehenden beschriebene Gang entsprechend modificirt werden.

Das Ausschütteln mit Aether kann in vielen Fällen nach Hilger dadurch umgangen werden, dass man die genügend concentrirten, die Alkaloide enthaltenden Auszüge mit gebranntem Gyps versetzt und die erhärtete und darauf zerriebene Masse im Soxhlet'schen Apparat (sauer oder nach vorhergegangenem Durchfeuchten und Eintrocknen mit concentrirter Natriumcarbonatlösung) 3 bis 6 Stunden lang mit Aether extrahirt.

Das vor Kurzem von Kippenberger (Zeitschr. f. analyt. Chemie **34**, 294) empfohlene Verfahren der Extraction der Alkaloide mit tanninhaltigem Glycerin bedarf erst weiterer Prüfung in der Praxis.

Um zu entscheiden, ob der Verdunstungsrückstand, welcher nach dem Verdampfen der in der einen oder anderen Weise erzielten Aether-, Amylalkohol-, Chloroform- oder Alkohollösung verblieben ist, wirklich ein Alkaloid enthält, prüft man eine sehr geringe Menge davon mittelst der allgemeinen Alkaloidreagentien. Zu diesem Zweck löst man eine sehr kleine Menge des unreinen Verdunstungsrückstands auf einem Uhrglas in 1 bis 2 Tropfen salzsäurehaltigen Wassers, vertheilt hierauf die Lösung mittelst eines dünnen Glasstabs auf einer Anzahl kleiner Uhrgläser, welche auf einem Bogen schwarzen Glanzpapiers placirt sind, und lässt zu den Einzelproben mittelst eines Glasstabs je ein Tröpfchen der Alkaloidreagentien derartig zufliessen, dass die Tropfen in einander fliessen. Bei Anwesenheit eines Alkaloids wird sich als-

---

*) Berberin geht zum Theil auch schon aus alkalischer Lösung, und zwar mit gelber Farbe, in Aether und noch mehr in Chloroform über. Die Zersetzungsproducte des Apomorphins würden den Aether rothviolett färben.

dann eine deutliche, durch einen weissen oder gefärbten Niederschlag verursachte Zone bemerkbar machen. Tritt mit keinem der im Nachstehenden namhaft gemachten allgemeinen Alkaloidreagentien eine derartige Reaction ein, so sind Pflanzenbasen in dem Untersuchungsobject nicht vorhanden.

Die empfindlichsten der allgemeinen Alkaloidreagentien sind: Phosphomolybdänsäurelösung (s. I. anorgan. Theil, S. 884); Phosphowolframsäurelösung (s. I. anorgan. Theil, S. 886); Jod-Jodkaliumlösung (aus 5 Thln. Jod, 10 Thln. Jodkalium und 100 Thln. Wasser bereitet); Gerbsäurelösung (aus 1 Thl. Gallusgerbsäure, 8 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol bereitet); Wismuthjodid-Jodkaliumlösung*); Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (s. I. anorgan. Theil, S. 963); und Kalium-Cadmiumjodidlösung (s. I. anorgan. Theil, S. 725). Weniger empfindlich als die vorstehenden Reagentien sind: wässerige Pikrinsäurelösung (1 : 100); Platinchloridlösung (1 : 20); Goldchloridlösung (1 : 20); Quecksilberchloridlösung (1 : 20) und andere.

Ist durch das Verhalten des Verdunstungsrückstands gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien die Anwesenheit einer Pflanzenbase in demselben nachgewiesen, so unterwirft man ihn behufs weiterer Prüfung zunächt in der oben (S. 1259) angedeuteten Weise einer Reinigung und sucht dann, falls nicht die Art des Todes oder andere Anhaltspunkte auf ein bestimmtes Alkaloid hinweisen, in dem Verhalten, welches je eine sehr geringe Menge der fraglichen, zuvor sorgfältig gereinigten Pflanzenbase gegen reine Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,840, gegen reine Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,40, gegen das Erdmann'sche Reagens (ein Gemisch aus 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure [10 Tropfen Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 auf 100 ccm Wasser] auf 20 g reiner concentrirter Schwefelsäure), gegen das Froehde'sche Reagens (concentrirte reine Schwefelsäure, die in jedem Cubikcentimeter 0,01 g molybdänsaures Natrium oder Ammonium enthält**) und gegen Vanadinschwefelsäure (1 Thl. vanadinsaures Ammonium in 200 Thln. reiner Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,840, frisch bereitet), zeigt, weiteren Aufschluss über die Natur desselben zu gewinnen. Zu diesem Zweck verreibt man mittelst eines dünnen Glasstabs je eine sehr geringe Menge des gereinigten Alkaloids auf je einem Uhrglas mit einem Tropfen der betreffenden Reagentien und beobachtet gegen einen weissen Untergrund die Farbenerscheinungen, welche sofort oder nach kürzerer oder längerer Zeit eintreten. Ist auf letztere Weise das Vorhandensein eines bestimmten Alkaloids wahrscheinlich gemacht worden, so ist die Anwesenheit desselben durch sein Verhalten gegen Specialreagentien, sowie wenn irgend möglich auch durch seine physiologische Wirkung noch weiter zu beweisen.

---

*) Darstellung des Wismuthjodid-Jodkaliums (K. Kraut). Man löst einerseits 80 g Basisch-Wismuthnitrat in 200 ccm reiner Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht, andererseits 277 g Jodkalium in wenig Wasser, und giesst die Wismuthlösung langsam und unter Umschütteln in die Jodkaliumlösung, wobei sich der anfangs entstehende braune Niederschlag zur gelbrothen Flüssigkeit löst. Aus dieser lässt man durch starkes Abkühlen den gebildeten Salpeter möglichst auskrystallisiren, beseitigt die Krystalle und füllt die Flüssigkeit zu einem Liter auf. Die Wismuthjodid-Jodkaliumlösung ist im Dunkeln aufzubewahren, da sie am Licht allmälig Wismuthjodid ausscheidet. Die derartig bereitete Lösung enthält 0,054 bis 0,057 g Wismuth in 1 ccm.

**) Das Froehde'sche Reagens ist vor jedem Gebrauch durch gelindes Erwärmen frisch zu bereiten!

Von dem Verhalten, welches die Alkaloide gegen Specialreagentien zeigen, wird bei der Einzelbesprechung derselben die Rede sein. In nebenstehender Uebersicht sind die Reactionen zusammengestellt, welche die wichtigsten Alkaloide beim Betupfen mit reiner concentrirter Schwefelsäure, reiner concentrirter Salpetersäure, Erdmann's Reagens, Froehde's Reagens und Vanadinschwefelsäure liefern.

Quantitative Bestimmung der Alkaloide. Die quantitative Bestimmung der bei toxicologischen Analysen abgeschiedenen Alkaloide kann nur in seltenen Fällen mit annähernder Genauigkeit zur Ausführung gelangen. Soll die Menge des vorhandenen Alkaloids ermittelt werden, so kann dies entweder dadurch bewerkstelligt werden, dass man die aus einer gewogenen Durchschnittsprobe des Untersuchungsobjects schliesslich erhaltene, möglichst reine Alkaloidlösung unter Anwendung von Vorsichtsmaassregeln, welche die Natur der zu bestimmenden Pflanzenbase erfordert, in einem gewogenen Schälchen verdunsten lässt und alsdann nach dem Trocknen die Gewichtszunahme des letzteren bestimmt, oder besser das restirende Alkaloid auf maassanalytischem Wege, unter Anwendung von Jodeosin als Indicator, ermittelt (vergl. *Extractum Strychni*). Bisweilen hat man sich für diese Zwecke auch der von Meyer angegebenen, jedoch nicht sehr zuverlässigen maassanalytischen Bestimmungsmethode bedient. Letztere basirt auf der Schwer- oder Unlöslichkeit der Quecksilberjodiddoppelsalze der meisten Alkaloide in reinem oder schwach angesäuertem Wasser. Löst man 13,546 g Quecksilberchlorid und 49,8 g Jodkalium in wenig Wasser auf und verdünnt alsdann diese Lösung auf 1000 ccm, so entspricht nach Meyer je 1 ccm dieser Normallösung 0,0167 g Strychnin; 0,0233 g Brucin, 0,0108 g Chinin; 0,0102 g Cinchonin; 0,0120 g Chinidin; 0,0145 g Atropin; 0,0268 g Aconitin; 0,0296 g Veratrin; 0,0200 g Morphin; 0,0213 g Narkotin; 0,00405 g Nicotin; 0,00416 g Coniin; 0,01375 g Physostigmin. Bei der Titration von Veratrin ist für jedes Cubikcentimeter obiger Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung, welches zur Abscheidung des Alkaloids erforderlich war, noch als Correctur 0,000068 g zu der direct ermittelten Menge Veratrin hinzuzuzählen. Ebenso ist bei der Bestimmung des Physostigmins für jedes Cubikcentimeter verbrauchter Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung 0,000105 g Physostigmin als Correctur hinzuzufügen.

Die Titration der Alkaloide geschieht mittelst obiger Normallösung am geeignetsten in sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, deren Alkaloidgehalt annähernd 1 : 200 beträgt. Die Titration selbst wird in der Weise ausgeführt, dass man zu einem abgemessenen Quantum der zu bestimmenden Alkaloidlösung aus einer Bürette tropfenweise so lange von der Normallösung unter Umrühren zufliessen lässt, bis die Fällung beendet ist. Das Ende der Reaction kann meist in der Weise erkannt werden, dass man ein klares Tröpfchen der Mischung mittelst eines zuvor stark geriebenen (um das Anhaften des Niederschlags zu verhindern) Glasstabs herausnimmt und auf einer unten geschwärzten Glasplatte mit einem Tropfen einer verdünnten Alkaloidlösung zusammenfliessen lässt. Die Reaction ist beendet, sobald hierbei eine eben beginnende Trübung bereits einen geringen Ueberschuss von Quecksilberlösung anzeigt. Ein Gehalt an Alkohol, an Essigsäure oder an Ammoniak ist in der zu titrirenden Alkaloidlösung zu vermeiden, ebenso ein starkes Ansäuern derselben mit verdünnter Schwefelsäure (vergl. Bestimmung des Morphins).

Ueber die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Vegetabilien, Extracten etc. siehe diese Alkaloide selbst.

Name des Alkaloids	Reine concentrirte Schwefelsäure	Reine concentrirte Salpetersäure (1,40)	Erdmann's Reagens	Froehde's Reagens	Vanadin-schwefelsäure
Aconitin	blassgelb	farblos	anfangs blassgelblich, allmälig gelb	anfangs blassgelblich, allmälig gelb	braunlich
Atropin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Berberin (gelb gefärbt)	schmutzig olivengrün, rasch gelb werdend	rothbraun	olivengrün, allmälig gelbbraun	braungrün	schmutzig grün, allmälig braun
Brucin	farblos	blutroth, allmälig gelb	roth, allmälig gelb	roth, allmälig gelb	roth, allmälig gelb
Coffeïn	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Chinin und Cinchonin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Cocaïn	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Codeïn	kalt: farblos; erwärmt: violett	gelb	gelbbraun, allmälig schmutzig grün	grün, rasch blau werdend	grün, allmälig blau
Colchicin	gelb	violett, bald braungelb	gelb	gelb	blaugrün, grün, bald braun
Coniin	farblos	farblos	farblos	farblos, allmälig gelb	farblos
Curarin	roth	purpurroth	violett	violett	violett
Cytisin	farblos	farblos	orangegelb	farblos	farblos
Delphinin	hellbraun	gelblich	bräunlich	rothbraun	rothbraun
Emetin	blass bräunlich	gelb	gelb	blass bräunlich	braun
Morphin	farblos	rothgelb	braunroth, bald braun werdend	schön violett, allmälig grün, endlich braungelb	rothviolett, allmälig blauviolett
Narceïn	gelb, allmälig braungelb	gelb, rasch verblassend	braun, allmälig vom Rande her violett, endlich schmutzig roth	gelbbraun	violett, allmälig roth-orange
Narcotin	blassgelb, allmälig gelbroth	gelb, bald farblos	roth; erwärmt: kirschroth	blaugrün, dann grün und endlich röthlichgelb	zinnoberroth, allmälig carminroth
Nicotin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Papaverin	violettblau	gelb, orange	schmutzig violett, allmälig blaugrün	violettblau, allmälig gelb	blaugrün, allmälig blau
Solanin	röthlichgelb	farblos	röthlichgelb, allmälig schmutzig roth, schliesslich violett	gelbroth, dann rothbraun, endlich gelb	orange, dann roth, nach einigen Stunden violett
Strychnin	farblos	gelb	farblos	farblos	blauviolett
Thebaïn	blutroth, später gelbroth	gelb	blutroth, später gelbroth	roth, dann rothgelb	orangeroth
Theobromin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Veratrin	orange, allmälig blutroth	gelb	orange, allmälig blutroth	gelb, allmälig kirschroth	gelb, allmälig kirschroth

I. Sauerstofffreie Alkaloide.

Die sauerstofffreien Alkaloide sind bis jetzt nur in geringer Anzahl bekannt. Sie bilden meist farblose, unzersetzt destillirbare, leicht veränderliche Flüssigkeiten von stark alkalischer Reaction.

$$\text{Coniin: } C^8H^{17}N \text{ oder } C^5H^{16}.NH \text{ oder } CH^2 \Big< \begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH(C^3H^7) \end{matrix} \Big> \cdot NH.$$

Moleculargewicht: 127.

(In 100 Theilen, C: 75,59; H: 13,38; N: 11,03.)

Rechts-Coniin, Rechts-α-Propylpiperidin, Rechts-Hexahydropropylpyridin.

Geschichtliches. Das Coniin wurde im Jahre 1827 von Giesecke beobachtet und als unreines Sulfat dargestellt; seine Reindarstellung lehrte jedoch erst Geiger im Jahre 1831. Mit der Untersuchung desselben beschäftigten sich besonders Ortigosa, Blyth, Werthheim, Kekulé und v. Planta, A. W. Hofmann, welcher die richtige Formel $C^8H^{17}N$ feststellte, sowie Ladenburg, der es zuerst synthetisch darstellte.

Vorkommen. Das Coniin findet sich, wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden, in allen Theilen des Schierlings, *Conium maculatum*. Am reichlichsten ist es in den nicht ganz reifen Früchten der zweijährigen Pflanze (0,2 bis 0,9 Proc.) enthalten; in geringerer Menge kommt es in den reifen Früchten vor; noch ärmer daran sind die Blätter und die Blüthen. Die in Folge eines Gehalts an Cicutoxin (s. dort) stark giftige Wurzel von *Cicuta virosa* enthält kein Coniin. Nach G. de Sanctis sollen dagegen die Stengel und Blätter von *Sambucus nigra* Coniin enthalten.

Darstellung. Zur Darstellung des Coniins benetzt man 100 Thle. zerquetschter, halbreifer, frischer Schierlingssamen mit heissem Wasser, fügt nach dem Aufquellen die concentrirte Lösung von 4 Thln. Natriumcarbonat zu und unterwirft alsdann die gleichmässig gemischte Masse in einer Destillirblase mittelst gespannter Wasserdämpfe so lange der Destillation, als das Destillat noch alkalisch reagirt. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende Rohconiin scheidet sich zum Theil als Oel ab, zum Theil bleibt es in dem wässerigen Destillat gelöst. Das auf diese Weise erhaltene Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, hierauf zum dünnen Syrup eingedampft und letzterer mit dem doppelten Volum starken Alkohols vermischt. Nach der Abscheidung des beigemengten Chlorammoniums wird alsdann die alkoholische Lösung des salzsauren Coniins filtrirt, der Alkohol abdestillirt, aus dem Rückstand das Coniin durch Natronlauge abgeschieden und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des Rohconiins scheidet beim starken Abkühlen meist zolllange Nadeln von Conhydrin (s. unten) aus; letztere Base geht auch bei dem Abdestilliren des Aethers zum Theil mit den Aetherdämpfen über. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Coniin wird alsdann durch frisch ausgeglühtes Kaliumcarbonat entwässert, schliesslich im Wasserstoffstrom wiederholt rectificirt und hierbei die zwischen 165 bis 169° C. übergehenden Antheile gesammelt. Nach J. Schorm liefert das Rohconiin hierbei 10 Proc. Destillat vom Siedep. 110 bis 165° C., 60 Proc. reines Coniin

vom Siedep. 165 bis 169° C., 20 Proc. Destillat vom Siedep. 169 bis 180° und 10 Proc. dickflüssigen Rückstand. Die über 169° C. siedenden Antheile des Rohconiins bestehen aus einem Gemenge von Coniin, Methylconiin: $C^8H^{16}(CH^3)N$, Conhydrin: $C^8H^{17}NO$, und Pseudoconhydrin: $C^8H^{17}NO$.

Die Reinigung des rohen Coniinhydrochlorids kann zuvor auch in der Weise geschehen, dass man dasselbe im Sandbad vorsichtig so lange erhitzt, bis es geruchlos geworden ist, das Salz hierauf in Wasser löst, die filtrirte Lösung mit etwas Thierkohle oder Wasserstoffsuperoxyd entfärbt und alsdann zur Krystallisation eindampft. Es scheidet sich hierbei reines Coniinhydrochlorid in Krystallen aus, während die übrigen Coniumbasen in den Mutterlaugen verbleiben (J. Schorm).

Synthetisch wird das Coniin nach Ladenburg in folgender Weise dargestellt: α-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, wird durch zehnstündiges Erhitzen mit Acetaldehyd auf 250° C. in α-Allylpyridin: $C^5H^4(C^3H^5)N$, übergeführt (farblose, bei 190° C. siedende Flüssigkeit), und letzteres dann durch Natrium in alkoholischer Lösung zu α-Propylpiperidin, inactives Coniin: $C^5H^9(C^3H^7)NH$, reducirt:

$$C^5H^4(CH^3)N + CH^3{-}COH = H^2O + C^5H^4(CH^2{-}CH{=}CH^2)N$$
$$C^5H^4(CH^2{-}CH{=}CH^2)N + 8H = C^5H^9(CH^2{-}CH^2{-}CH^3)NH.$$

Das α-Propylpiperidin ist dem naturellen Coniin in seinen Eigenschaften und in seiner physiologischen Wirkung sehr ähnlich. Es unterscheidet sich davon nur durch seine optische Inactivität. Es siedet bei 167° C. Durch Krystallisation seines weinsauren Salzes, hervorgerufen durch einen Krystall von naturellem Coniintartrat, lässt sich das active Coniin in zwei optisch active Modificationen, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende, spalten. Erstere Modification ist in jeder Beziehung identisch mit dem naturellen Coniin.

Inactives Coniin entsteht auch, neben α-Aethyl-Piperylalkin (s. unten), bei der Reduction von α-Aethyl-Pyridylketon: $C^5H^4N{-}CO{-}C^2H^5$, mit Natrium in alkoholischer Lösung. Das α-Aethyl-Pyridylketon entsteht als ein farbloses, bei 205° C. siedendes Oel, wenn ein Gemisch aus picolinsaurem und propionsaurem Calcium der trockenen Destillation unterworfen wird.

Eigenschaften. Das Coniin bildet eine farblose, ölige, stark giftige Flüssigkeit von widrigem, betäubendem, in verdünntem Zustand mäuseharnartigem Geruch und unangenehm scharfem, tabaksähnlichem Geschmack. Es siedet in einer sauerstofffreien Atmosphäre ohne Zersetzung bei 166,5° C. Bei Luftzutritt findet unter Braunfärbung eine theilweise Zersetzung statt. Eine gleiche Veränderung erleidet es auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es längere Zeit bei Luftzutritt aufbewahrt wird. Unter Freiwerden von etwas Ammoniak wird es hierbei allmälig braun und dickflüssig und verwandelt sich schliesslich in eine harzartige, bitter schmeckende Masse von schwach basischen Eigenschaften. Auf Papier macht es einen beim Erwärmen verschwindenden Fettfleck. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,850. Trotz seines hohen Siedepunkts verflüchtigt es sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge. Entzündet, verbrennt es mit hellleuchtender, russender Flamme. Bei niedriger Temperatur erstarrt es; bei — 2,5° C. schmilzt es jedoch wieder. Der polarisirte Lichtstrahl wird von dem Coniin nach rechts abgelenkt ($\alpha_D = + 18,3°$). Im vollkommen wasser- und ammoniakfreien Zustand zeigt es keine alkalische Reaction, wohl aber bei Gegenwart von etwas Wasser, sowie in wässeriger oder alkoholischer Lösung (auch gegen Phenolphtaleïn). Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 90 Thle. Wasser 1 Thl. Coniin; beim Erwärmen trübt sich letztere Lösung, da das Coniin in kaltem Wasser reichlicher

löslich ist, als in heissem. Das wasserfreie Alkaloid nimmt beim Schütteln mit Wasser von letzterem bis zu 25 Proc. auf, giebt dasselbe jedoch beim Erwärmen grösstentheils wieder ab. In Alkohol, Aether, Aceton, flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht löslich, weniger leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Coniin in der Kälte ohne Färbung auf. Mit Salpetersäure erhitzt, oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure destillirt, liefert es neben α-Pyridinmonocarbonsäure Normal-Buttersäure. Salpetrigsäure-Anhydrid wird von trockenem, gut abgekühltem Coniin in reichlicher Menge absorbirt; es färbt sich dabei gelb, dann roth und zuletzt grün. Wird diese Flüssigkeit, welche die Verbindung $C^8H^{17}N.N^2O^3$ enthält, mit Wasser geschüttelt, so wird Nitrosoconiin: $C^8H^{16}(NO)N$ (Azoconydrin), als ein blassgelbes, aromatisch riechendes Oel abgeschieden. Nascirender Wasserstoff verwandelt dasselbe wieder in Coniin. Phosphorsäureanhydrid führt bei 80 bis 90° C. das Nitrosoconiin unter Entwickelung von Stickstoff und Abspaltung von Wasser in Conylen: C^8H^{14}, eine farblose, bei 125 bis 126° C. siedende, nicht giftige Flüssigkeit, über:

$$C^8H^{16}(NO)N = C^8H^{14} + N^2 + H^2O.$$

Das Conylen wird durch Brom in flüssiges Conylenbromid: $C^8H^{14}Br^2$, verwandelt, welches durch successive Einwirkung von Silberacetat und Kalihydrat in Conylenglycol: $C^8H^{14}(OH)^2$, übergeführt werden kann.

Chlorwasserstoffgas färbt das Coniin zunächst purpurroth, dann tief indigblau. Auch beim Verdunsten mit starker Salzsäure verbleibt ein blau gefärbter, krystallinischer Rückstand. Chlorwasser und Bromwasser verursachen in wässeriger Coniinlösung eine weisse Trübung oder Fällung. Bei Berührung mit gasförmigem Chlor entwickelt das Coniin dicke, weisse Dämpfe; bei sorgfältiger Abkühlung liefert es eine weisse, krystallinische, nicht näher untersuchte Masse; Brom wirkt ähnlich wie das Chlor auf Coniin ein. Wird 1 Mol. Coniin in ein stark abgekühltes Gemisch von 1 Mol. Brom und 1 Mol. Natriumhydroxyd (in 5 procentiger Lösung) eingetragen, so bildet sich Monobromconiin: $C^8H^{16}NBr$, als ein leicht zersetzliches, durchdringend riechendes Oel. Monojodconiin: $C^8H^{16}JN$, entsteht als Flüssigkeit beim Erhitzen von Conhydrin mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 150° C. Wird alkoholische Coniinlösung nur mit so viel alkoholischer Jodlösung versetzt, dass der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet, und die Lösung bei mässiger Wärme verdunstet, so liefert die wässerige Lösung des gelblichen Rückstands bei längerem Stehen über Chlorcalcium gelbe, octaëdrische Krystalle eines Coniinperjodids: $(C^8H^{17}NJ)^3HJ$. Jodmethyl und Jodäthyl verwandeln das Coniin in das jodwasserstoffsaure Salz des Methyl- bezüglich Aethylconiins. Zu den Salzlösungen der Schwermetalle verhält sich das Coniin ähnlich wie das Ammoniak; der in Kupferoxydsalzen entstehende Niederschlag löst sich jedoch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auf.

Durch Destillation mit Zinkstaub oder mit Chlorzink geht das Coniin in α-Propylpyridin; $C^5H^4(C^3H^7)N$, α-Conyrin, über. Letzteres ist eine bei 167° C. siedende Flüssigkeit, die im nicht ganz reinen Zustand eine blaue Fluorescenz zeigt. Durch Reduction mit HJ liefert das α-Conyrin wieder Coniin, durch Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ Picolinsäure. Beim Erhitzen von Coniin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300° C. resultirt Octan: C^8H^{18}.

Aus dem Verhalten gegen Salpetrigsäureanhydrid, sowie gegen Jodalkyl geht hervor, dass das Coniin ein secundäres Monamin: $C^8H^{16}.NH$, ist (vergl. S. 664).

Erkennung des Coniins in toxikologischen Fällen. Ein charakteristisches Reagens für Coniin ist bis jetzt nicht bekannt. Es kennzeichnet sich diese Base zunächst durch ihre flüssige Beschaffenheit, ihren eigenartigen Geruch, die alkalische Reaction, sowie das Verhalten der kalt gesättigten wässerigen Lösung in der Wärme (s. oben). Lässt man ferner eine Spur Coniin mit einem Tropfen Salzsäure freiwillig verdunsten, so verbleibt ein krystallinischer, meist bläulich gefärbter Rückstand von salzsaurem Coniin. Bei etwa 200facher Vergrösserung erscheint letzteres in doppeltbrechenden, nadel- oder säulenförmigen, bisweilen sternförmig gruppirten, mitunter auch in moos- oder schilfförmigen Krystallen. Lässt man die Krystalle längere Zeit an der Luft stehen, so zersetzen sie sich allmälig und nehmen dann mehr würfelförmige oder octaëdrische Gestalt an. Das Nicotin, mit dem das Coniin wegen seiner flüchtigen Beschaffenheit verwechselt werden könnte, liefert unter den gleichen Bedingungen mit Salzsäure nur ein firnissartiges, erst nach langer Zeit allmälig krystallinisch werdendes Salz. Vom Nicotin unterscheidet sich das Coniin ferner durch den Geruch, das specifische Gewicht (Nicotin ist schwerer als Wasser), sowie durch das Verhalten gegen Platinchlorid und Goldchlorid. Letztere Reagentien rufen in $^1/_{10}$ ccm einer 1 : 100 verdünnten Coniinlösung keine Trübung mehr hervor, während Goldchlorid $^1/_{10}$ ccm Nicotinlösung noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 (nach einiger Zeit), Platinchlorid noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 schwach trübt. Kaliumwismuthjodid ruft in $^1/_{10}$ ccm Coniinlösung noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, Phosphomolybdänsäure von 1 : 5000, Kaliumquecksilberjodid von 1 : 800, Gerbsäure von 1 : 100, Jod und Jodkalium von 1 : 8000 erkennbare Trübung hervor (Dragendorff). Für die weitere Charakterisirung des Coniins ist auch die physiologische Wirkung desselben: Lähmung der peripherischen Nerven —, von Wichtigkeit. Man hüte sich vor einer Verwechselung des Coniins mit gewissen Ptomaïnen (s. dort).

Das Coniin findet nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das Coniin bildet eine farblose oder doch nur wenig bräunlich gefärbte, vollkommen flüchtige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen im Wasserbad sich nicht trübt: Wassergehalt —. In Wasser (1 : 100), verdünnter Salzsäure, Alkohol, Aether und fetten Oelen löse es sich klar auf. Es siede zwischen 165 und 170° C. Zur Prüfung auf Ammoniak neutralisire man die alkoholische Lösung des Coniins (1 : 10) mit Oxalsäure: es zeige sich keine Abscheidung von Ammoniumoxalat, auch nicht nach Zusatz eines $^1/_3$ Volums Aether —.

Die quantitative Bestimmung des Coniins im *Extractum Conii* ist unter Anwendung von 2 g in einer ähnlichen Weise maassanalytisch auszuführen, wie die des Strychnins im *Extractum Strychni* (s. dort: I.). 1 ccm $^1/_{100}$-Normalsalzsäure oder $^1/_{100}$-Normalschwefelsäure entspricht 0,00127 g Coniin. Der Alkaloidgehalt im *Extractum Conii* beträgt etwa 0,6 Proc.

Salze des Coniins. Das Coniin ist eine einsäurige Base; seine Salze entstehen durch directe Neutralisation mit den betreffenden Säuren. Die Lösungen der Salze färben sich beim Verdampfen, namentlich bei Säureüberschuss, roth, violett, blau und endlich braun. Die Coniinsalze sind zum Theil schwer krystallisirbar. Im trockenen Zustand sind sie geruchlos, im feuchten Zustand riechen sie nach Coniin. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Alkohol-Aether, unlöslich dagegen in Aether.

Salzsaures Coniin: $C^8H^{17}N, HCl$, wird in Gestalt von weissen, luftbeständigen Nadeln erhalten beim Sättigen von ätherischer Coniinlösung

mit trockenem Chlorwasserstoffgas, oder beim Verdunsten von Coniin, welches mit Salzsäure genau neutralisirt ist, im Vacuum. Schmelzp. 220° C.

Bromwasserstoffsaures Coniin: $C^8H^{17}N, HBr$. Wässerige Bromwasserstoffsäure, mit Coniin genau neutralisirt, scheidet in concentrirter Lösung sofort nadelförmige Krystalle ab. Aus verdünnterer Lösung krystallisirt es bei freiwilliger Verdunstung in glasglänzenden, durchsichtigen, rhombischen Krystallen, die sich an der Luft und am Licht nicht verändern. Schmelzp. 211° C.

Jodwasserstoffsaures Coniin: $C^8H^{17}N, HJ$, wird wie das bromwasserstoffsaure Salz bereitet. Es bildet säulenförmige, luft- und lichtbeständige, bei 165° C. schmelzende, farblose Krystalle.

Das salpetersaure und das schwefelsaure Coniin sind hygroskopische, schwer krystallisirbare Salze.

Oxalsaures Coniin: $(C^8H^{17}N)^2, C^2H^2O^4$, bildet warzenförmige Krystalle. Das saure weinsaure Coniin: $[C^8H^{17}N, C^4H^6O^6 + 2H^2O]$, durch Sättigung molecularer Mengen von Coniin und Weinsäure bereitet, bildet schöne, rhombische Krystalle, die bei 54° C. schmelzen.

Das Platindoppelsalz: $(C^8H^{17}N, HCl)^2PtCl^4 + H^2O$, scheidet sich aus concentrirter wässeriger Lösung zunächst ölig aus, geht aber bald in orangegelbe, rhombische, bei 175° C. schmelzende Krystalle über. Dasselbe ist in Alkohol löslich, unlöslich in Aether-Alkohol (2 : 1). Das Golddoppelsalz: $C^8H^{17}N, HCl + AuCl^3$, scheidet sich aus concentrirter Lösung zunächst ölig aus; nach dem Erstarren schmilzt es bei 77° C.

Das Links-Coniin: $C^8H^{17}N$, welches durch Spaltung des inactiven Coniins (s. S. 1265) gewonnen wird, ist eine dem Rechts-Coniin sehr ähnliche Flüssigkeit, die den polarisirten Lichtstrahl ebenso weit nach links ablenkt, wie das Rechts-Coniin nach rechts.

Isoconiin: $C^8H^{17}N$, entsteht neben α-Conyrin (s. S. 1266) und unverändertem Coniin, wenn salzsaures Coniin mit Zinkstaub destillirt wird. Farblose, dem Rechts-Coniin sehr ähnliche Flüssigkeit, die bei 165 bis 166° C. siedet, den polarisirten Lichtstrahl jedoch schwächer nach rechts ablenkt, als das Rechts-Coniin. Das Platindoppelsalz: $(C^8H^{17}N, HCl)^2PtCl^4$, bildet monokline, bei 160° C. schmelzende Krystalle.

Methylconiin: $C^8H^{16}(CH^3)N$, findet sich in den zwischen 169 und 180° C. siedenden Antheilen des Rohconiins. Sein jodwasserstoffsaures Salz entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Coniin und Jodmethyl auf 100° C. Es ist ein farbloses, stark rechtsdrehendes, bei 173 bis 174° C. siedendes, dem Coniin sehr ähnliches Oel. Das Gleiche gilt von dem bisher nur künstlich dargestellten Aethylconiin: $C^8H^{16}(C^2H^5)N$.

Dimethylconiin: $C^8H^{15}(CH^3)^2N$, wird durch trockene Destillation von Dimethylconylammoniumhydroxyd: $C^8H^{16}(CH^3)^2N.OH$ (durch Einwirkung von Silberoxyd auf das durch Erhitzen von überschüssigem Jodmethyl mit Coniin gebildete Dimethylconylammoniumjodid: $C^8H^{16}(CH^3)^2NJ$, entstehend), erhalten (vergl. S. 1256). Es ist eine farblose, kaum nach Coniin riechende, bei 182° C. siedende Flüssigkeit. Als tertiäre Base verbindet es sich mit CH^3J zu Trimethylconyliumjodid: $C^8H^{15}(CH^3)^2N.CH^3J$.

Benzoylconiin: $C^8H^{16}N.C^7H^5O$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Coniin in alkalischer Lösung entstehend, bildet ein dickes, öliges Liquidum. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es normale α-Amidovaleriansäure: $C^5H^9(NH^2)O^2$ (s. S. 393), und Homoconiinsäure:

$C^8H^{17}NO^2$ (farblose, bei 158° C. schmelzende Nadeln), bezüglich deren Benzoylderivate.

Isopropylpiperidin: $C^5H^9(C^3H^7).NH$ (Isoconiin). α- und γ-Isopropylpiperidin entstehen bei der Behandlung von α- und γ-Isopropylpyridin (durch Erhitzen von Pyridinpropyl- oder Pyridinisopropyljodid auf 290° C. darstellbar) mit Natrium in alkoholischer Lösung. Das α-Derivat siedet bei 159,5° C., das γ-Derivat bei 168 bis 171° C.

Paraconiin: $C^8H^{15}N$. Zur Darstellung dieser, dem Coniin sehr ähnlichen Verbindung lässt man Normal-Butylaldehyd längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak in Berührung und erhitzt zuletzt auf 100° C. Das nach dem Verdampfen von Alkohol und Ammoniak zurückbleibende dickflüssige Dibutyraldin: $C^8H^{17}NO$, wird alsdann auf 150° C. erhitzt, hierauf die flüchtigen Antheile (Paraconiin: $C^8H^{15}N$, und Paradiconiin: $C^{16}H^{27}N$) durch Destillation entfernt und endlich nach dem Entwässern durch Rectification gereinigt:

$$2C^4H^8O + NH^3 = H^2O + C^8H^{17}NO,$$
$$C^8H^{17}NO = H^2O + C^8H^{15}N.$$

Auch durch Erhitzen von Butylidenbromid: $C^4H^8Br^2$, mit alkoholischem Ammoniak auf 200° C. wird Paraconiin gebildet.

Das Paraconiin zeigt in dem Geruch, dem Siedepunkt (167 bis 170° C.) und auch in seinen giftigen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Coniin. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,889. Es ist optisch inactiv; seiner chemischen Natur nach ist es als ein tertiäres Monamin (siehe S. 663) aufzufassen.

Paramethylconiin: $C^8H^{14}(CH^3)N$, wird entsprechend dem Paraconiin gebildet beim Erhitzen von Butylidenbromid: $C^4H^8Br^2$, mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180° C.:

$$2C^4H^8Br^2 + CH^3.NH^2 = C^8H^{14}(CH^3)N + 4HBr.$$

Das Paramethylconiin ist in seinen Eigenschaften dem Methylconiin sehr ähnlich.

Isomer mit dem Paraconiin sind die als α-, β-, γ-, δ- und ε-Coniceïn: $C^8H^{15}N$ oder $C^5H^8(C^3H^7)N$, bezeichneten coniinähnlichen Verbindungen. α-Coniceïn entsteht beim Destilliren von Jodconiin mit starker Natronlauge. Es bildet eine coniinartig riechende, stark giftige, bei 168° C. siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wieder Coniin liefert. β-Coniceïn wird neben α-Coniceïn gebildet beim Erhitzen von Conhydrin mit rauchender Salzsäure auf 220° C. Coniinartig riechende, bei 41° C. schmelzende, flüchtige Nadeln. γ-Coniceïn, durch Behandlung von Bromconiin mit verdünnter Natronlauge gebildet, ist eine coniinartig riechende, bei 173° C. siedende Flüssigkeit, deren Zinnchloriddoppelsalz bei der Destillation mit Zinkstaub in α-Propylpyridin (s. S. 1266) übergeht.

δ-Coniceïn wird gebildet beim Eintropfen von Bromconiin: $C^8H^{16}NBr$, in gekühlte englische Schwefelsäure und darauf folgendes zweistündiges Erhitzen auf 130 bis 140° C.; farblose, bei 158° C. siedende, linksdrehende Flüssigkeit. Das Hydrochlorid des δ-Coniceïns: $C^8H^{15}N, HCl + H^2O$, ist luftbeständig, sein Golddoppelsalz schmilzt bei 207° C. ε-Coniceïn entsteht bei viertägigem Erhitzen von Jodconiin: $C^8H^{16}JN$, mit starker Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 90° C.; farblose, bei 150 bis 151° C. siedende, rechtsdrehende Flüssigkeit. Das Golddoppelsalz des ε-Coniceïns schmilzt bei 178° C.

Bei der Darstellung des α- und γ-Coniceïns entsteht als Nebenproduct öliges Tribromoxyconiin: $C^8H^{14}Br^3NO$. Durch Schütteln mit Natronlauge geht

dasselbe in das ebenfalls flüssige und leicht zersetzbare Dibromoxyconiceïn: $C^8H^{13}Br^2NO$, über, welches durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Oxyconiceïn: $C^8H^{15}NO$, verwandelt wird. Das Oxyconiceïn ist isomer mit dem Tropin. Es ist flüssig und siedet bei 210 bis 220° C.

Conhydrin: $C^8H^{17}NO$ (Conydrin, Oxyconiin), ist neben Coniin und Methylconiin in dem Samen (0,012 Proc.), dem Kraut und den Blüthen (0,006 Proc.) des Schierlings enthalten. Dasselbe scheidet sich zum Theil schon aus beim Abkühlen der ätherischen Lösung des Rohconiins. Ein weiterer Theil davon wird durch Rectification der über 180° C. siedenden Fractionen des Rohconiins im Wasserstoffstrom gewonnen. Dasselbe scheidet sich meist bereits in dem Retortenhals und in dem Kühlrohr in farblosen Blättern aus, die nach dem Abpressen leicht durch Umkrystallisation aus Aether oder aus Petroleumäther zu reinigen sind. Das Conhydrin krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, schwach nach Coniin riechenden Krystallen, welche sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in Aether lösen. Es schmilzt bei 120 bis 121° C. und siedet bei 224 bis 226° C., sublimirt jedoch schon unter 100° C. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder mit concentrirter Salzsäure auf 200° C. geht es in α- und β-Coniceïn: $C^8H^{15}N$ (s. oben), über. Jodwasserstoffsäure und Phosphor führen das Conhydrin bei 150° C. in flüssiges Jodconiin: $C^8H^{16}JN$, welches durch Reductionsmittel wieder in Coniin verwandelt wird, bei 300° C. in Octan: C^8H^{18}, über. Es wirkt etwas weniger giftig als Coniin. Es ist ebenso wie das Coniin als ein secundäres Monamin aufzufassen. Das Golddoppelsalz: $C^8H^{17}NO, HCl + AuCl^3$, bildet gelbe, rhombische, bei 133 bis 134° C. schmelzende Krystalle, die in siedendem Wasser ölig zusammenfliessen.

Pseudoconhydrin: $C^8H^{17}NO$, ist ebenfalls in geringer Menge in den Coniumsamen enthalten. Es ist dem Conhydrin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, besitzt jedoch höheren Siedepunkt und ist leichter löslich. Das Pseudoconhydrin bildet farblose, bei 100 bis 102° C. schmelzende, optisch active, stark alkalisch reagirende Krystalle. Es siedet bei 229 bis 231° C. In Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist es sehr leicht löslich, auch die Salze desselben lösen sich sehr leicht auf. Das Pseudoconhydrin ist eine secundäre Base. Bei der Ueberführung in das Goldsalz, sowie bei mehrstündigem Kochen mit viel Ligroin am Rückflusskühler geht es in Conhydrin über.

Isomer mit dem Conhydrin sind ferner das Pipecolylmethylalkin: $C^5H^9(CH^2-CH.OH-CH^3)NH$ *), das Lupetidylalkin: $C^5H^9(CH^2-CH^2-CH^2.OH)NH$, und das α-Aethyl-Piperylalkin: $C^5H^9(CH.OH-CH^2-CH^3)NH$.

Das Pipecolylmethylalkin entsteht durch Reduction von α-Picolylmethylalkin: $C^5H^4(CH^2-CH.OH-CH^3)N$, mit Natrium in alkoholischer Lösung. Letztere Base wird gebildet beim achtstündigen Erhitzen äquivalenter Mengen von α-Picolin mit Acetaldehyd, unter Zusatz von Wasser, auf 160° C. Das Pipecolylmethylalkin ist eine krystallisirbare, bei 45 bis 47° C. schmelzende, bei 224 bis 226° C. siedende Base, die in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist.

---

*) Stickstoffhaltige, eine Oxyalkylgruppe (Alkoholgruppe) enthaltende Basen werden als Oxyalkylbasen oder als Alkine bezeichnet. Die ätherartigen Verbindungen, welche sich von dem Alkin durch Ersatz des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe durch Säureradicale ableiten, nennt man Alkeïne. Ueber die Bezeichnung „Pipecolyl" etc. siehe Piperidine.

Das Lupetidylalkin wird aus dem Reactionsproduct von α-Aethylpyridin und Formaldehyd, dem α-Lutidylalkin: $C^5H^4(CH^2—CH^2—CH^2.OH)N$, durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen. Oeliges, bei 232 bis 234° C. siedendes Liquidum. Das Golddoppelsalz bildet glänzende, bei 118,5° C. schmelzende Nadeln.

Das α-Aethyl-Piperylalkin (s. S. 1270) ist in zwei isomeren Modificationen bekannt: a) farblose, sublimirbare, bei 99 bis 100° C. schmelzende, dem Pseudoconhydrin sehr ähnliche Nadeln; b) lange, spitze, bei 69,5 bis 71,5° C. schmelzende Nadeln, die nach dem Schmelzen sublimiren. Beide Basen sind optisch inactiv und lösen sich leicht mit alkalischer Reaction. Das Golddoppelsalz von a) bildet monokline, bei 138 bis 139° C. schmelzende Prismen; das Golddoppelsalz von b) schwer lösliche, bei 135 bis 136° C. schmelzende Prismen. Beide Golddoppelsalze schmelzen schon in siedendem Wasser ölig zusammen.

Homoconiin: $C^5H^9.CH^2—CH(CH^3)^2NH$, α-Isobutylpiperidin, wird durch Reduction des Isobutylenpyridins: $C^5H^4N.CH{=}C(CH^3)^2$, durch Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Letztere Base entsteht als ein bei 200° C. siedendes Oel beim 10stündigen Erhitzen von α-Picolin, Aceton und etwas Chlorzink. Das Homoconiin ist eine farblose, coniinartig riechende, bei 180° C. siedende Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die Salze und Doppelsalze desselben sind gut krystallisirbar.

Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$.

Das Nicotin ist im Jahre 1828 durch Posselt und Reimann aus dem Tabak isolirt worden, nachdem bereits Vauquelin im Jahre 1809 das Vorhandensein eines scharfen, flüchtigen Princips darin nachgewiesen hatte. In neuerer Zeit wurde das Nicotin besonders von A. Pinner eingehend studirt.

Das Nicotin findet sich gebunden an Aepfelsäure oder Citronensäure in wechselnden Mengen (0,7 bis 5 Proc.) in den verschiedenen Arten der Gattung *Nicotiana*, besonders in *N. tabacum*, *rustica*, *glutinosa* und *macrophylla*. Ob das sogenannte Piturin der *Duboisia Hopwoodii* mit Nicotin identisch ist, ist noch zweifelhaft.

Zur Darstellung des Nicotins extrahirt man Tabakblätter mit schwach salzsaurem oder schwefelsaurem Wasser, dampft die erzielten Auszüge bei mässiger Wärme ein und unterwirft alsdann das Extract nach Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd der directen Destillation. Die Abscheidung des Nicotins aus dem Destillat ist in ähnlicher Weise zu bewirken wie die des Coniins (s. S. 1264). Die Rectification des Rohalkaloids ist im Wasserstoffstrom auszuführen.

Um aus dem käuflichen „Tabakextract“, welches für die Nicotindarstellung sehr geeignet ist, das Nicotin zu gewinnen, verdünnt man dasselbe mit dem doppelten Gewicht Wasser, fügt alsdann ein dem angewendeten Extract gleiches Gewicht Natronlauge von 30 Proc. zu und schüttelt die Mischung hierauf mit einem gleichen Volum Aether durch. Nachdem sich der Aether wieder vollständig abgeschieden hat (nach etwa 8 Tagen), wird derselbe getrennt und mit Schwefelsäure von 20 Proc. ausgeschüttelt. Der hierdurch von Nicotin befreite Aether kann alsdann von Neuem zum Ausschütteln des Extracts verwendet werden. Die erzielten Lösungen von Nicotinsulfat werden hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und abermals mit Aether

erschöpft. Die so gewonnenen Nicotinlösungen sind alsdann mit festem Aetznatron zu trocknen, von Aether im Wasserbad zu befreien und ist der Rückstand schliesslich im Wasserstoffstrom zu rectificiren.

Eigenschaften. Das Nicotin ist eine farblose, an der Luft bald gelbbraun werdende, ziemlich leicht bewegliche, äusserst giftige Flüssigkeit von starkem Tabakgeruch und scharfem, brennendem, lange anhaltendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15°C. 1,027 (Barral), 1,0147 (Landolt). Nach Skalweit beträgt das specifische Gewicht des Nicotins bei 15°C. nur 1,0111 und erleidet durch Zusatz von Wasser eine Erhöhung. Es siedet im Wasserstoffstrom bei 240 bis 242° C.; bei Luftzutritt findet das Sieden unter theilweiser Zersetzung statt. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch Nicotin stark nach links abgelenkt ($\alpha_D = - 161{,}5$). Auf Papier erzeugt es Fettflecke, die nach einiger Zeit wieder verschwinden. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen; Kali- oder Natronhydrat scheiden es jedoch wieder aus dieser Lösung ab. Von Alkohol, Aether, Amylalkohol, Petroleumäther und fetten Oelen wird es leicht gelöst. Die wässerigen und verdünnt alkoholischen Lösungen reagiren gegen Lackmus, nicht dagegen gegen Phenolphtaleïn, stark alkalisch. Es entzündet sich nicht bei Annäherung einer Flamme, brennt aber am Docht mit heller, russender Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Nicotin in der Kälte ohne Färbung, in der Wärme findet tiefer greifende Zersetzung statt. Rauchende Salpetersäure, Chromsäure, sowie Kaliumpermanganat oxydiren bei genügender Abkühlung das Nicotin zu Nicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$ (β-Pyridincarbonsäure, siehe S. 1227). Zur Darstellung letzterer Säure versetzt man die Lösung von 1 Thl. Nicotin in 50 Thln. Wasser allmälig mit der Lösung von 6 Thln. Kaliumpermanganat in 200 Thln. Wasser, dampft das Filtrat vom ausgeschiedenen Manganoxyd zur Trockne ein und extrahirt aus dem Rückstand das nicotinsaure Kalium durch Alkohol. Die freie Säure wird durch Ueberführung des Kaliumsalzes in das schwer lösliche Silbersalz und Zerlegung des letzteren durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt Oxynicotin: $C^{10}H^{14}N^2O$; hygroskopische, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Krystallmasse, die beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140° C. wieder in Nicotin übergeht. Durch Kochen mit Ferricyankaliumlösung oder mit feuchtem Silberoxyd wird das Nicotin zu Nicotyrin: $C^{10}H^{10}N^2$, Isodipyridin, oxydirt; einsäurige, flüssige, bei 274°C. siedende Base.

Wird Nicotin mit wenig Salzsäure vom specif. Gewicht 1,12 gelinde erwärmt, so tritt eine rothbraune Färbung ein, die beim Zumischen von etwas Salpetersäure (specif. Gewicht 1,3) in Violett und später in Orange übergeht. Chlorwasser und Bromwasser trüben die wässerige Lösung des Nicotins nicht. Brom führt in wässeriger oder besser essigsaurer Lösung das Nicotin zunächst in rothgelbe Krystalle von $C^{10}H^{10}Br^2N^2O, Br^2, HBr$ über, die durch Ammoniak oder besser durch wässerige schweflige Säure und darauf folgenden Zusatz von Kaliumcarbonat in Dibromcotinin: $C^{10}H^{10}Br^2N^2O$, verwandelt werden. Letzteres krystallisirt aus heissem, stark verdünntem Alkohol in farblosen, bei 125° C. schmelzenden Nadeln. Wird das rothgelbe Perbromid: $C^{10}H^{10}Br^2N^2O, Br^2, HBr$, mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure reducirt, so resultirt, neben etwas Nicotin, Cotinin: $C^{10}H^{12}N^2O$. Durch Ausschütteln der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform, Verjagen des Chloroforms aus dem Auszug und Destilliren des Rückstands im luftverdünnten Raum wird das Cotinin als eine farblose, bei 50° C. schmelzende, bei 330° C. siedende krystallinische Masse erhalten, die leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist.

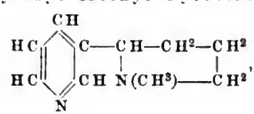
Wird eine Lösung von Nicotin in Bromwasserstoffsäure 4 bis 5 Tage lang mit Brom im Wasserbad erhitzt, so scheiden sich schwer lösliche, farblose Krystalle von bromwasserstoffsaurem Bromticonin: $C^{10}H^8Br^2N^2O^2$, HBr, ab. Das Bromticonin: $C^{10}H^8Br^2N^2O^2$, bildet kleine, bei 196° C. schmelzende, körnige Krystalle, die sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen in Säuren und Aetzalkalien lösen. Durch Kochen mit Aetzbarytlösung zerfällt das Bromticonin in Nicotinsäure (siehe S. 1227), Malonsäure und Methylamin.

Fügt man zu einer ätherischen Nicotinlösung (1 : 100) ein gleiches Volum ätherischer Jodlösung, so scheidet sich zunächst ein braunrothes, allmälig krystallinisch erstarrendes Oel ab, nach kürzerer oder längerer Zeit krystallisiren jedoch aus der Lösung rubinrothe, durchscheinende, im reflectirten Licht dunkelblau schillernde Nadeln eines Perjodids: $C^{10}H^{14}N^2$, J^2, HJ, — Roussin'sche Krystalle — heraus. Letzteres Verhalten ist charakteristisch für Nicotin; diese Reaction tritt jedoch nicht mehr ein, sobald die Verdünnung 1 : 500 übersteigt.

Wird Nicotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 260 bis 270° C. erhitzt, so resultirt Hydronicotin: $C^{10}H^{16}N^2$, als eine ölige, bei 263 bis 264° C. siedende Base, die in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Mengenverhältniss löslich ist. Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung wird das Nicotin in Hexahydronicotin oder Dipiperidyl: $C^5H^{10}N—C^5H^{10}N$, eine farblose, piperidinartig riechende Base vom Siedep. 250 bis 252°, verwandelt (?).

Mit den Jodiden der Alkoholradicale, und zwar mit 2 Mol. derselben, verbindet sich das Nicotin direct zu krystallinischen Alkylnicotiniumjodiden, aus denen Silberoxyd stark alkalische, nicht flüchtige Ammoniumbasen, Alkylnicotiniumhydroxyde, abscheidet. Durch dieses Verhalten kennzeichnet sich das Nicotin als eine tertiäre Base und zwar als ein tertiäres Diamin. Die Lösungen von neutralem und basischem Bleiacetat, von Kupferacetat, von Kobaltchlorür und von vielen anderen Metallsalzen werden durch Nicotin gefällt. Das Nicotin ist eine starke zweisäurige Basis, welche sich mit Säuren zu schwer krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzen verbindet. Beständiger als die einfachen Salze sind die Doppelsalze des Nicotins. Platinchlorid liefert mit Nicotinlösung einen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag: $C^{10}H^{14}N^2$, $2HCl + PtCl^4$; Quecksilberjodid-Jodkalium einen solchen von $C^{10}H^{14}N^2$, $2HJ + HgJ^2$. Auch mit Quecksilberchlorid, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und anderen Chlormetallen liefert das Nicotin krystallisirbare Doppelsalze. Beim Glühen derselben mit Aetzkalk entstehen NH^3, Pyrrol und eine Base $C^{10}H^{11}N$.

Nach A. Pinner ist das Nicotin als ein Abkömmling des Pyrrolidins (siehe S. 1233), als Pyridyl-Methyl-Pyrrolidin:



anzusehen.

Saures Nicotintartrat: $C^{10}H^{14}N^2$, $2C^4H^6O^6 + 2H^2O$, ist zu arzneilichen Zwecken empfohlen worden. Zur Darstellung desselben wird Nicotin mit alkoholischer Weinsäurelösung und etwas Aether zusammengebracht und hierauf das ölig ausgeschiedene Tartrat aus wenig heissem Alkohol, nöthigen-

falls unter Zusatz von etwas Aether, umkrystallisirt. Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Erkennung des Nicotins in toxikologischen Fällen. Ein besonders charakteristisches und empfindliches Reagens auf Nicotin giebt es ebensowenig wie auf Coniin. Es kennzeichnet sich dasselbe durch seine flüssige Beschaffenheit, seine stark basischen Eigenschaften, sein Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, sowie durch seine starke Giftigkeit (tetanische Convulsionen, Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln). Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird es in ungleich grösserer Verdünnung angezeigt als das Coniin; bei Anwendung von $^{1}/_{10}$ ccm neutraler Lösung durch Platinchlorid noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, durch Goldchlorid von 1 : 10 000, durch Phosphomolybdänsäure von 1 : 40 000, durch Kalium-Wismuthjodid von 1 : 40 000, durch Kalium-Quecksilberjodid von 1 : 15 000, durch Quecksilberchlorid von 1 : 1000, durch Gerbsäure von 1 : 500, durch Jod-Jodkalium von 1 : 1000 (Dragendorff). Ueber die Unterscheidung des Nicotins vom Coniin siehe dort.

Für die Ausmittelung des Nicotins ist die grosse Flüchtigkeit des freien Nicotins, sowie auch die leichte Zersetzlichkeit (Abspaltung von Nicotin) seiner neutralen Salze (das Abdampfen geschehe daher bei möglichst niedriger Temperatur) von Wichtigkeit. Das saure Nicotinsulfat ist beim Eindampfen beständig.

Bestimmung des Nicotins im Tabak (nach Kissling). Der Tabak wird zunächst, wenn er noch unbearbeitet ist, entrippt, dann zerschnitten, hierauf bei 50 bis 60° C. eine bis zwei Stunden lang getrocknet und schliesslich in ein grobes, möglichst gleichmässiges Pulver verwandelt. Der durchschnittliche Wassergehalt des Tabaks beträgt 4 bis 5 Proc. 20 g Tabakpulver werden alsdann in einem Mörser unter Gebrauch von Pistill und Spatel mit 10 ccm verdünnter alkoholischer Natronlösung (6 g Natronhydrat in 40 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm Alkohol von 95 Proc. versetzt) gleichmässig imprägnirt. Hierauf wird der Tabak, der sich nunmehr im Zustand eines mässig feuchten, aber durchaus nicht zusammenbackenden Pulvers befindet, einige Stunden sich selbst überlassen, alsdann in eine passende Hülse aus Fliesspapier geschüttet und mit Aether in einem geeigneten, mit Rückflusskühler versehenen Extractionsapparat (siehe unter Milch) zwei bis drei Stunden lang extrahirt. Der Tabak muss die Papierhülle möglichst gleichmässig und nicht gar zu locker anfüllen, damit sich bei der Extraction keine Canäle bilden. Der Aether wird sodann von dem erzielten Auszug abdestillirt, der Destillationsrückstand mit 50 ccm verdünnter Natronlauge (1 : 250) versetzt und im Dampfstrom unter sorgfältiger Vermeidung des Ueberspritzens (vergl. S. 14) der Destillation unterworfen. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nöthig, etwas mehr als 400 ccm abzudestilliren. Richtet man die Destillation im Wasserdampfstrom so ein, dass nach dem Uebergehen der ersten 100 ccm nur noch 10 bis 15 ccm Flüssigkeit in dem Destillationskolben enthalten sind, so ist fast sämmtliches Nicotin gleich in dem ersten Destillat. Die Menge des Nicotins, welche sich in dem wässerigen Destillat befindet, wird schliesslich durch Titration mit $^{1}/_{10}$-Normal-Schwefelsäure oder $^{1}/_{10}$-Normal-Salzsäure, unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator (bis die Rothfärbung eben verschwindet), ermittelt. 1 Mol. H^2SO^4 = 98 Gewthln. entspricht 2 Mol. Nicotin = 324 Gewthln., oder 1 Mol. HCl = 36,5 Gewthln. entspricht 1 Mol. Nicotin = 162 Gewthln.

Zur Beseitigung der sehr geringen Menge von Ammoniak, welche sich in obigem Nicotindestillat befindet, führt G. Heut die Titration desselben mit $^{1}/_{10}$-Normal-Schwefelsäure (4,9 g H^2SO^4 : 1000 ccm) aus, fügt dann

noch die gleiche Menge $^{1}/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, wie zur Neutralisation gebraucht wurde, zu und verdampft im Wasserbad zur Trockne. Zu diesem Verdampfungsrückstand, welcher das Nicotin in Gestalt des beständigen sauren Sulfats enthält, setzt man hierauf soviel $^{1}/_{10}$-Normal-Kalilauge, als der zuletzt zugefügten $^{1}/_{10}$-Normal-Schwefelsäure entspricht, und verdünnt alsdann diese Lösung des neutralen Nicotinsulfats mit soviel absolutem Alkohol (etwa 100 ccm), dass die Mischung 96 bis 97 Proc. Alkohol enthält. Nach kurzem Stehen wird die Flüssigkeit von dem ungelösten Ammoniumsulfat abfiltrirt, der Rückstand und das Filter mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit alkoholischer $^{1}/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator, bis zur blassen Rosafärbung titrirt. Da Nicotin in einer alkoholischen Lösung von 96 bis 97 Proc. Alkoholgehalt ohne Einwirkung auf Rosolsäure ist, so entspricht jedes Cubikcentimeter der jetzt verbrauchten $^{1}/_{10}$-Normal-Kalilauge 0,0162 g Nicotin.

Die Differenz in der direct nach Kissling gefundenen und der nach der von Heut modificirten Methode ermittelten Nicotinmenge ist eine sehr geringe. In der Praxis genügt daher meist die directe Bestimmung nach Kissling.

Metanicotin: $C^{10}H^{14}N^2$. Wird Nicotin mit der doppelten Menge Benzoylchlorid bis zum Sieden erhitzt, so wird Benzoyl-Metanicotin: $C^{10}H^{13}N^2 . C^7H^5O$, gebildet. Letztere Verbindung lässt sich aus der Lösung des Reactionsproducts in Salzsäure von 15 Proc. durch fractionirte Fällung mit Natronlauge als honiggelbes Oel abscheiden. Durch 12- bis 24stündiges Erhitzen mit Salzsäure von 25 Proc. auf 100° resultirt daraus Metanicotinhydrochlorid. Das freie Metanicotin bildet ein farbloses, optisch inactives, bei 275 bis 278° C. siedendes Oel, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, durch starke Natronlauge jedoch wieder aus dieser Lösung abgeschieden wird. Es riecht schwächer als Nicotin und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Aus den stark alkalisch gemachten Lösungen seiner Salze wird es von Aether nur langsam extrahirt. Das Goldsalz des Metanicotins: $C^{10}H^{14}N^2, 2HCl + 2AuCl^3$, bildet tiefgelbe, bei 160° C. schmelzende Prismen. Acetyl-Metanicotin entsteht beim Erhitzen von Nicotin mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 170° C.

Isonicotin: $C^{10}H^{14}N^2$, entsteht durch Reduction des Para-Dipyridyls: $C^{10}H^8N^2$, mittelst Zinn und Salzsäure. Das Para-Dipyridyl entsteht neben Dipyridin: $C^{10}H^{10}N^2$, bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin. Es krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. H^2O; wasserhaltig schmilzt es bei 73° C., wasserfrei bei 114° C. Das Isonicotin bildet eine farblose, krystallinische Masse, welche in reinem Zustand geruchlos ist. Es siedet über 260° C. Es ist sehr hygroskopisch, zeigt stark alkalische Reaction und wirkt ätzend auf die Haut. Seine Giftigkeit ist geringer als die des Nicotins. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Isonicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$ (s. S. 1227), oxydirt.

Nicotidin: $C^{10}H^{14}N^2$, wird durch Reduction von Meta-Dipyridyl: $C^{10}H^8N^2$, erhalten. Letzteres entsteht durch Destillation der Dipyridyldicarbonsäure, dem Oxydationsproduct des Phenanthrolins (s. S. 1251), als eine zerfliessliche, bei 68° C. schmelzende, krystallinische Masse. Das Nicotidin ist ein dickes, hellgelbes, narkotisch riechendes, bei 287 bis 289° C. siedendes Oel, welches leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich ist. Es besitzt stark alkalische Reaction und stark giftige Eigenschaften.

Sparteïn: $C^{15}H^{26}N^{2}$, welches sich in geringer Menge (0,0004 Proc.) im Besenginster (*Spartium scoparium*) findet, wird in ähnlicher Weise wie das Nicotin dargestellt. Es bildet ein farbloses, dickflüssiges, schwach anilinartig riechendes Oel von äusserst bitterem Geschmack. Es ist schwerer als Wasser und siedet im Wasserstoffstrom bei 287 bis 288° C. (nach Bamberger bei 311°C.). In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Das Sparteïn ist linksdrehend ($\alpha_D = - 14,6^0$). In Benzol und Ligroïn ist es unlöslich. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Ameisensäure, Oxalsäure, eine Pyridincarbonsäure und andere Körper über. Mit Silberoxyd und Wasser vier Stunden lang auf 175° C. erhitzt, geht es in CO^{2} und Pyridin über. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, und Ausschütteln des Reactionsproducts mit Chloroform, resultirt Oxysparteïn: $C^{15}H^{24}N^{2}O$; farblose, bei 83,5° C. schmelzende Nadeln, die leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform mit alkalischer Reaction löslich sind. Durch Einwirkung von $H^{2}O^{2}$ geht das Oxysparteïn in zerfliessliches Trioxysparteïn: $C^{15}H^{24}N^{2}O^{3}$, über. Wirkt $H^{2}O^{2}$ auf Sparteïn direct ein, so entsteht Dioxysparteïn: $C^{15}H^{26}N^{2}O^{2}$, welches aus einem Gemisch von Chloroform und Aether in durchsichtigen, bei 128,5° C. schmelzenden Prismen krystallisirt.

Zinn und Salzsäure reduciren das Sparteïn zu dickflüssigem, bei 281 bis 284° C. siedendem Hydrosparteïn: $C^{15}H^{28}N^{2}$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° C. wird $CH^{3}J$ und eine bei 276° C. siedende Base: $C^{14}H^{24}N^{2}$, gebildet. Jod scheidet aus alkoholischer Sparteïnlösung ein in grünen Nadeln krystallisirendes Perjodid: $C^{15}H^{26}N^{2}, J^{2}, HJ$, ab. Bei der Destillation mit Aetzkalk liefert das Sparteïn, neben anderen Producten, γ-Picolin: $C^{5}H^{4}(CH^{3})N$, beim Leiten durch ein roth glühendes Rohr Pyridin, γ-Picolin, Ammoniak, Blausäure, Aethylen, Propylen etc. Die Salze des Sparteïns — dasselbe ist eine zweisäurige Base — zeigen zum Theil nur geringe Krystallisationsfähigkeit. Das Platindoppelsalz: $[C^{15}H^{26}N^{2}, 2HCl + PtCl^{4} + 2H^{2}O]$, bildet rhombische Krystalle, das Golddoppelsalz: $[C^{15}H^{26}N^{2}, 2HCl + AuCl^{3}]$, glänzende Blättchen. Aus dem Verhalten gegen Alkyljodide, von denen nur je ein Molecül addirt wird, geht hervor, dass das Sparteïn ein tertiäres Diamin ist.

Das Sparteïnsulfat: $C^{15}H^{26}N^{2}, H^{2}SO^{4}$, ist gegen Herzleiden arzneilich empfohlen worden. Es bildet durchscheinende, farblose Krystalle, die sich leicht in Wasser mit saurer Reaction lösen. Der Wassergehalt des Sparteïnsulfats ist ein wechselnder; es krystallisirt wasserfrei, mit 3, 5 und 8 Mol. $H^{2}O$. Sparteïnhydrojodid: $C^{15}H^{26}N^{2}, HJ$, krystallisirt in glänzenden, in Wasser nur mässig löslichen Tafeln.

Hygrin ist ein flüssiges Alkaloidgemisch benannt, welches sich in geringer Menge neben Cocaïn in den Cocablättern, besonders in den peruanischen Cuskoblättern (0,2 Proc.) findet. Es ist ein dickflüssiges, hellgelbes, stark alkalisch reagirendes Oel von nicotin- und trimethylaminartigem Geruch, sowie brennendem Geschmack. Nach Hesse enthält dasselbe Trimethylchinolin: $C^{9}H^{4}(CH^{3})^{3}N$ (Fluorolin); nach C. Liebermann ist in dem sogenannten Hygrin, neben anderen Alkaloiden, eine flüssige, bei 193 bis 195° C. siedende Base: $C^{8}H^{15}NO$, und ein nur unter vermindertem Druck destillirbares, ebenfalls flüssiges Alkaloid: $C^{14}H^{24}N^{2}O$, enthalten.

Bei der Oxydation mit Chromsäure geht das Alkaloid $C^{8}H^{15}NO$ in Hygrinsäure: $C^{6}H^{11}NO^{2}$, über, die in sorgfältig getrocknetem Zustand bei 164° C. schmilzt. Das Golddoppelsalz der Hygrinsäure liefert beim Kochen mit überschüssigem Goldchlorid ein Gemisch von Piperidin- und Pyridingold-

chlorid. Hydroxylamin führt die Base $C^8H^{15}NO$ in ein bei 116 bis 120° C. schmelzendes Oxim, $C^8H^{15}N:NOH$, über.

Als Capsicin (?) ist zeitweilig ein flüchtiges, coniinartig riechendes Alkaloid bezeichnet, welches im spanischen Pfeffer enthalten sein soll. Die Kenntniss dieser Base ist jedoch vorläufig eine sehr lückenhafte. Das Hydrochlorid derselben soll eine krystallinische Masse bilden, deren Lösung durch die allgemeinen Alkaloidreagentien gefällt wird. Froehde'sches Reagens giebt damit keine Reaction (Dragendorff). Nach Th. Pabst ist der bisweilen in Spuren auftretende alkaloidartige Körper der Früchte von *Capsicum annuum* nicht als normaler Bestandtheil derselben, sondern als ein Zersetzungsproduct, welches erst beim Lagern der Früchte oder bei der Einwirkung chemischer Agentien darauf entsteht, zu betrachten.

Von den sauerstofffreien Basen, welche als Zersetzungsproducte sauerstoffhaltiger Alkaloide auftreten, wie von Piperidin, Jaborin etc., wird später die Rede sein.

Aribin: $C^{23}H^{20}N^4 + 8H^2O$, ist in der zum Rothfärben der Wolle benutzten Rinde von *Arariba rubra*, eines brasilianischen, vielleicht den Cinchoneen verwandten Baums, enthalten. Zur Darstellung scheidet man aus dem mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug, nach annähernder Neutralisation mit Natriumcarbonat, den Farbstoff durch Bleiacetat ab, entbleiet das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, übersättigt es hierauf mit Soda und schüttelt es mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird alsdann die Base durch Salzsäure als Hydrochlorid abgeschieden, letzteres durch Umkrystallisation und Fällen durch starke Salzsäure gereinigt, schliesslich durch Sodalösung zersetzt und die freie Base durch Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich in der Wärme das Aribin in wasserfreien, glänzenden, rhombischen Krystallen: $C^{23}H^{20}N^4$, aus, dagegen bilden sich beim freiwilligen, langsamen Verdunsten wasserhaltige, leicht verwitternde, meist hohle, schmale Prismen: $C^{23}H^{20}N^4 + 8H^2O$, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Das Aribin löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Es ist eine starke Base, deren Salze meist krystallisirbar sind. Die Lösung des Hydrochlorids wird durch starke Salzsäure und andere Säuren gefällt.

Conessin oder Wrightiin: $C^{12}H^{20}N$ (?), findet sich in der Rinde und in den Samen (0,6 Proc.) von *Wrightia antidysenterica*, sowie in der Rinde von *Holarrhena africana* (0,13 Proc.). Zur Darstellung der Base werden die zerkleinerten Materialien wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, aus den concentrirten Auszügen zunächst durch wenig Ammoniak färbende Substanzen gefällt und hierauf wird durch überschüssiges Ammoniak das Alkaloid selbst abgeschieden. Nach dem Behandeln der essigsauren Lösung mit Thierkohle wird alsdann die Base von Neuem mit Ammoniak gefällt und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Conessin bildet zarte, weisse, seideglänzende, bei 121,5° C. schmelzende Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung, erwärmt man jedoch die Lösung in acht Tropfen Schwefelsäure auf 90 bis 100° C., so nimmt sie goldgelbe, dann bräunliche und dann smaragdgrüne Farbe an. Nach dem Erkalten tritt auf Zusatz von vier bis fünf Tropfen Wasser eine kornblumenblaue Färbung auf (noch bei $^1/_2$ mg). Die farblose Lösung des Conessins in acht Tropfen concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpeter-

säure goldgelb und schliesslich vom Rand her smaragdgrün (noch bei $^1/_{10}$ mg). Jodsäure wird von dem Conessin unter Abscheidung von Jod reducirt.

Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Conessin, sowie das Gold-, Platin- und Quecksilberchloriddoppelsalz desselben sind krystallisirbar.

Jodsäure oxydirt das Conessin in schwefelsaurer Lösung zu Oxyconessin: $C^{12}H^{20}NO$ (?) (Oxywrightiin). Letzteres bildet farblose, bei 294° C. schmelzende Nadeln, welche sehr wenig in Wasser, Aether und Petroleumäther löslich sind. Es reagirt stark alkalisch und schmeckt intensiv bitter. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxyconessin farblos. Wird die Lösung mit acht Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf 90 bis 100° erwärmt, so nimmt sie gelbe und allmälig violette Farbe an. Durch Zusatz einer Spur concentrirter Salpetersäure wird die Lösung des Oxyconessins in acht Tropfen concentrirter Schwefelsäure goldgelb und dann orangeroth gefärbt. Auch die Salze und Doppelsalze des Oxyconessins sind krystallisirbar. Conessin und Oxyconessin sind tertiäre Basen.

II. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen bilden meist feste, krystallisirbare, nicht unzersetzt flüchtige Körper.

Strychnosbasen.

In den verschiedenen Strychnosarten sind bis jetzt vier Alkaloide aufgefunden worden, das Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, das Brucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, das Curarin und das Akazgin.

Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$.

Moleculargewicht: 334.

(In 100 Theilen, C: 75,45; H: 6,59; N: 8,38; O: 9,58.)

Strychninum.

Geschichtliches. Das Strychnin wurde im Jahre 1818 von Pelletier und Caventou in den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatii*, entdeckt. Später wurde es von denselben Forschern in den Samen von *Strychnos nux vomica*, ferner in der von dem gleichen Baum abstammenden, sogenannten falschen Angusturarinde, sowie in dem Schlangenholz (von *Strychnos colubrina*) und in der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté*, bezüglich dem daraus dargestellten Pfeilgift, aufgefunden.

Vorkommen. Das Strychnin findet sich meist gemeinsam mit dem Brucin (siehe dort), und zwar gebunden an Aepfelsäure, in den verschiedenen Pflanzentheilen der meisten Strychnosarten vor. Die Ignatiusbohnen enthalten meist etwa $1^1/_2$ Proc. Strychnin und etwa $^1/_2$ Proc. Brucin; die Samen der *Strychnos nux vomica*, die Brechnüsse oder Krähenaugen, 0,9 bis 1,9 Proc. Strychnin und 0,7 bis 1,5 Proc. Brucin. Im Mittel beträgt der Alkaloidgehalt (Strychnin + Brucin) der Strychnossamen 2,4 Proc.; das Mengenverhältniss der Einzelalkaloide schwankt zwischen 42 : 38 und 54 : 46. Die Wurzel der westafrikanischen *Strychnos Icaja* enthält nur Strychnin und kein Brucin. Die als Legé oder Dedáng von den Javanesen als Gift und als Arzneimittel an-

gewendete Drogue unbekannter Abstammung soll 12 bis 17 Proc. Strychnin enthalten. Dagegen enthalten die Samen von *Strychnos potatorum*, *Str. Brachia*, *Str. innocua*, *Str. Pseudo-quina*, *Str. spinosa* und anderen Strychnaceen weder Strychnin, noch Brucin.

Darstellung. Zur Gewinnung des Strychnins dienen fast ausschliesslich die Samen von *Strychnos nux vomica*. Um dieselben zu zerkleinern, werden sie in Anbetracht ihrer zähen, hornartigen Beschaffenheit entweder mit heissem Wasser aufgeweicht und dann zwischen Walzen zerquetscht oder sie werden nach schwachem Rösten geraspelt oder gepulvert. Die auf die eine oder die andere Weise zerkleinerten Brechnüsse werden alsdann dreimal mit etwa der fünffachen Menge Alkohol von 40 Vol.-Proc. ausgekocht, die erzielten Auszüge mit einander gemischt, nach dem Absetzen filtrirt und durch Destillation von Alkohol befreit. Hierauf fügt man unter Umrühren so viel Bleizuckerlösung zu, dass durch weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt alsdann, entfernt das überschüssige Bleiacetat durch Schwefelwasserstoff, dampft die abermals filtrirte Flüssigkeit auf die Hälfte des Gewichts der angewendeten Brechnüsse ein und fügt schliesslich Natronlauge oder gebrannte Magnesia bis zur deutlich alkalischen Reaction zu. Nach mehrtägigem Stehen und öfterem Umrühren sammelt man die ausgeschiedenen Basen, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser, presst sie aus, trocknet sie und kocht die Masse abermals mit Alkohol von 80 Vol.-Proc. aus. Von den filtrirten, mit einander gemischten Auszügen wird hierauf der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Es scheidet sich sodann die Hauptmenge des Strychnins aus, während das leichter lösliche Brucin in der Mutterlauge verbleibt. Die ausgeschiedenen Strychninkrystalle werden hierauf gesammelt, mit wenig verdünntem Alkohol (von etwa 40 Vol.-Proc.) nachgewaschen und schliesslich aus kochendem Alkohol von 90 Vol.-Proc. unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die Mutterlaugen dienen zur Darstellung von Brucin (s. dort).

Eigenschaften. Das Strychnin krystallisirt aus Weingeist in farblosen, wasserfreien, vierseitigen Säulen des rhombischen Systems von 1,359 specif. Gewicht. Beim raschen Verdampfen oder beim schnellen Abkühlen scheidet es sich als ein weisses, körnig krystallinisches Pulver ab. Beim Fällen einer verdünnten salzsauren Lösung mit Ammoniak scheint sich zunächst ein Strychninhydrat abzuscheiden, welches jedoch bald in die wasserfreie Base übergeht. Nur in sehr geringen Mengen lässt es sich ohne Zersetzung schmelzen und sogar zum Theil sublimiren. Der Schmelzpunkt des Strychnins liegt bei 265 bis 266° C. Es löst sich in etwa 6660 Thln. kalten und in etwa 2500 Thln. kochenden Wassers auf zu einer alkalisch reagirenden und stark bitter schmeckenden, äusserst giftig wirkenden Flüssigkeit. Der bittere Geschmack der wässerigen Strychninlösung ist noch in einer Verdünnung von 1 : 670 000 deutlich wahrnehmbar. In absolutem Alkohol und in absolutem Aether ist es so gut wie unlöslich. An Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proc. erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur 160 Thle., bei Siedehitze 12 Thle. zur Lösung. Am leichtesten löst es sich in Chloroform, bei 15° C. 1 : 6; Amylalkohol löst nur 0,55 Proc., Benzol nur 0,607 Proc., officineller Aether nur 0,08 Proc., Schwefelkohlenstoff nur 0,2 Proc., Glycerin nur 0,33 Proc. In ätherischen Oelen und in Petroleumäther ist das Strychnin nur sehr wenig löslich. Die alkoholische Lösung desselben lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es (gegen 264° C.), entzündet sich dann und verbrennt unter Zurücklassung voluminöser Kohle. Concentrirte Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Er-

wärmen tritt Braunfärbung ein. Wird Strychnin mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° C. erhitzt, so entsteht Strychninsulfosäure: $C^{21}H^{21}N^2O^2(SO^3H)$, als eine amorphe, nicht giftige, in Wasser und in Alkohol schwer lösliche Masse. Bei 150° C. wird Strychnindisulfosäure: $C^{21}H^{20}N^2O^2(SO^3H)^2$, als amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse gebildet.

Concentrirte Salpetersäure färbt das Strychnin gelb in Folge der Bildung von Nitrostrychninen. Wird eine alkoholische Lösung von Strychnin oder Strychninnitrat mit nicht zu viel concentrirter Salpetersäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten salpetersaures α-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2, HNO^3$, als gelbes Pulver aus. Das aus dem Nitrat abgeschiedene α-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, krystallisirt in orangegelben, bei 226° C. schmelzenden Blättchen. Wirkt Salpetersäure auf Strychnin in wässeriger Lösung ein, so wird unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid goldgelbes Kakostrychnin: $C^{20}H^{19}(NO^2)^3N^2O^4$, gebildet, dessen nadel- oder tafelförmige Krystalle sich in alkoholischer Kalilauge mit violetter, in wässeriger Kalilauge mit rother Farbe lösen. Auch beim Kochen von Strychninsalzlösung mit Kaliumnitrit werden anscheinend gelb und roth gefärbte Nitroderivate des Strychnins (nach Schützenberger Tetra- und Pentaoxystrychnin: $C^{21}H^{28}N^2O^6$ und $C^{21}H^{28}N^2O^7$) gebildet. Durch Lösen von 1 Thl. Strychnin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure bei — 10° C., Eingiessen der Lösung in Eiswasser und Zerlegen des ausgeschiedenen Nitrats mit Ammoniak wird ein gegen 205° C. schmelzendes β-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, gebildet, welches aus Alkohol in gelben Prismen krystallisirt. Wird Strychninnitrat in die zehnfache Menge rauchender Schwefelsäure allmälig eingetragen, die Lösung nach achttägigem Stehen mit Wasser verdünnt und dann mit Ammoniak gefällt, so entsteht Mononitrostrychnin: $C^{21}H^{21}(NO^2)N^2O^2$, welches aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 225° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht letzteres in Amidostrychnin: $C^{21}H^{21}(NH^2)N^2O^2$, durch einstündiges Erwärmen mit verdünnter Kalilauge im Wasserbad in Xanthostrychnol: $C^{21}H^{21}N^3O^4 + 2H^2O$ (kleine gelbe Säulen), über. Wird Strychnin mit starker Salpetersäure gekocht, so entsteht Pikrinsäure.

Wird die Lösung des Strychnins in mässig concentrirter Schwefelsäure mit Substanzen in Berührung gebracht, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie z. B. Kaliumdichromat, Chromsäureanhydrid, Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Ceroxyduloxyd, so entsteht eine sehr charakteristische blauviolette Färbung (s. unten). Beim Kochen mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht erleidet das Strychnin keine bemerkbare Veränderung, fügt man jedoch der kochenden Flüssigkeit eine Spur Salpetersäure zu, so tritt zunächst eine gelbe, dann eine blutrothe Färbung auf.

Chlor führt das Strychnin in salzsaurer wässeriger Lösung in Monochlorstrychnin: $C^{21}H^{21}ClN^2O^2$, Dichlorstrychnin: $C^{21}H^{20}Cl^2N^2O^2$, und in Trichlorstrychnin: $C^{21}H^{19}Cl^3N^2O^2$, über. Letztere Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von PCl^5 auf Strychnin. Versetzt man eine salzsaure, wässerige Strychninlösung mit Brom, so entsteht ein harzartiger Niederschlag, während Monobromstrychnin: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, in Lösung bleibt, welches durch Ammoniak als weisser, aus Alkohol in Tafeln oder Nadeln krystallisirender Niederschlag gefällt wird. Leichter wird letztere Verbindung erhalten durch Einwirkung von 2 Atomen Brom (als Bromwasser) auf eine verdünnte Lösung von 1 Mol. bromwasserstoffsaurem Strychnin und Fällen der hierdurch erzielten farblosen Lösung durch Ammoniak. Das Monobromstrychnin schmilzt bei 222° C. Lässt man unter obigen Bedingungen 6 Atome Brom (als Brom-

wasser) einwirken, so resultirt ein gelber Niederschlag von Monobromstrychnindibromid: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, Br^2, dessen alkoholische Lösung beim Verdunsten farblose Krystalle von bromwasserstoffsaurem Monobromstrychnin: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, HBr, liefert. Beim Zusammenreiben von Strychnin mit Jod entsteht eine rothbraune Masse, die aus einem Gemisch von jodwasserstoffsaurem Strychnin und Strychninperjodid zu bestehen scheint. Das Strychninperjodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, J^2, HJ, wird in violett gefärbten, säulenförmigen Krystallen erhalten, wenn man den durch Jod-Jodkaliumlösung oder Jodlösung in Strychninsulfatlösung entstehenden Niederschlag in Alkohol löst und die Lösung verdunsten lässt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen diese Krystalle bei verticaler Stellung ihrer Axe zur Polarisationsebene fast weisse Farbe, dagegen erscheinen sie fast schwarz gefärbt, wenn ihre Längsaxe parallel mit der Polarisationsebene liegt.

In seinem Verhalten gegen Alkyljodide charakterisirt sich das Strychnin als ein tertiäres Monamin. Jodmethyl verbindet sich damit bei 100° C. zu krystallisirbarem Strychninmethylammoniumjodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3J$, aus welchem durch Silberoxyd das leicht lösliche, nicht krystallisirende Strychninmethylammoniumhydroxyd: $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3.OH$, gebildet wird. Lässt man dieses stark alkalisch reagirende Liquidum fünf Tage lang stehen, so resultiren beim Eindampfen glänzende Krystalle von Methylstrychnin: $C^{21}H^{21}(CH^3)N^2O^2$. Letzteres ist in Wasser leicht löslich, schmeckt nicht bitter, wirkt aber ähnlich wie Strychnin. Löst man dasselbe in verdünnter Schwefelsäure und setzt sofort etwas Kaliumdichromat zu, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Durch Kochen mit Methylalkohol und Jodmethyl am Rückflusskühler geht es in Methylstrychninmethyljodid: $C^{21}H^{21}(CH^3)N^2O^2.CH^3J$, über, welches beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd in das in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche Dimethylstrychnin: $C^{21}H^{20}(CH^3)^2N^2O^2$, verwandelt wird. Jodmethyl führt das Dimethylstrychnin in Dimethylstrychninmethyljodid: $C^{21}H^{20}(CH^3)^2N^2O^2.CH^3J$, über, aus welchem Trimethylstrychnin jedoch nicht zu erhalten ist. Auch mit Jodoform geht das Strychnin eine leicht zersetzbare Verbindung von der Zusammensetzung $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^3CHJ^3$ ein, wenn es damit in alkoholischer Lösung zusammengebracht wird (5 g Jodoform, 12 g Strychnin, 500 ccm Alkohol von 85 Vol.-Proc.).

Beim Erhitzen des Strychnins mit Kalihydrat werden neben geringen Mengen von Indol: C^8H^7N, Chinolin und verwandte Basen gebildet. Durch Erhitzen von Strychnin mit Natronkalk entstehen β-Methylpyridin: $C^5H^4(CH^3)N$, Skatol: C^9H^9N, Carbazol: $C^{12}H^9N$ (Diphenylimid: $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>NH$, farblose, bei 238° C. schmelzende Blättchen bildend). Das Carbazol entsteht auch beim Leiten der Dämpfe von Diphenylamin oder von Anilin durch ein glühendes Rohr. Wird Strychnin mit Aetzkalk geglüht, so entstehen β-Methylpyridin: $C^5H^4(CH^3)N$, Skatol: C^9H^9N, Ammoniak, Aethylamin, Wasserstoff, Aethylen und wahrscheinlich β-Aethylpyridin: $C^5H^4(C^2H^5)N$. Bei der trockenen Destillation des Strychnins entweichen Wasserstoff, Ammoniak, Aethylen, Acetylen und wenig Carbazol: $C^{12}H^9N$. Beim Erhitzen von 1 Thl. Strychnin mit 10 Thln. Zinkstaub bis zur Schmelzhitze des Bleis wird unter Wasserstoffentwickelung eine Verbindung $C^{21}H^{22}N^2O$ gebildet, bei Rothgluth entstehen dagegen Wasserstoff, Ammoniak, Aethylen, Acetylen und Carbazol: $C^{12}H^9N$. Wird das Strychnin (10 g) mit einer Lösung von Natrium (31 g) und absolutem Alkohol (10 ccm) 12 Stunden lang im Wasserbad auf 50 bis 55° C. erwärmt und hierauf der Alkohol nach Zusatz von Wasser (200 g) verjagt, so scheidet sich aus der vom unveränderten Strychnin abfiltrirten Flüssigkeit, nach

Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction **Strychninsäure (Strychnol)**: $C^{21}H^{24}N^2O^3 + 4H^2O$, in mikroskopischen Krystallen aus. Das Strychnol ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol, leicht löslich in Kalilauge; es liefert mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure keine Strychninreaction. Wird das Strychnol dagegen mit verdünnter Kaliumdichromatlösung übergossen und dann verdünnte Schwefelsäure zugetropft, so tritt eine intensiv braunrothe Färbung auf. Nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure ruft concentrirte Schwefelsäure eine Rothfärbung hervor. Beim Erhitzen auf 190° C. im Wasserstoffstrom oder bei längerer Berührung mit verdünnten Säuren geht die Strychninsäure (Strychnol) wieder in Strychnin über:



Strychninsäure Strychnin.

Durch 40stündiges Erhitzen mit gesättigter Barythydratlösung auf 130 bis 140° C. geht das Strychnin in die der Strychninsäure in dem Aeusseren und in den Reactionen sehr ähnliche **Isostrychninsäure (Dihydrostrychnin)**: $C^{21}H^{24}N^2O^3, H^2O$, über, die sich jedoch nicht wieder in Strychnin verwandeln lässt. Wird alkoholische Strychninlösung mit gelbem Schwefelammonium versetzt, oder bei Luftzutritt mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheiden sich allmälig gelbrothe, nadelförmige Krystalle der Verbindung $C^{21}H^{22}N^2O^2 . H^2S^6$ ab.

Wird die Lösung eines Strychninsalzes mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte bis zur Rothfärbung versetzt, so entsteht nach Henriot eine amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure $C^{11}H^{11}NO^3 + H^2O$. Durch Chromsäure und Schwefelsäure wird das Strychnin zu einer Säure der Formel $C^{16}H^{18}N^2O^4 + 2H^2O$ oxydirt. Letztere bildet glänzende Krystalle, die bei 105° C. wasserfrei werden und dann bei 263 bis 264° C. schmelzen.

Das Strychnin findet als solches und in Gestalt seiner Salze eine beschränkte arzneiliche Anwendung; wegen seiner Giftigkeit dient es zum Tödten schädlicher Thiere.

Prüfung. Das Strychnin bilde farblose, lockere, beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennbare Krystalle, welche sich in kochendem Wasser und in Alkohol, sowie in verdünnten Säuren klar lösen. Reine concentrirte Schwefelsäure färbe die Strychninkrystalle, selbst auch nach längerem Stehen, nicht. Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 werde beim Zusammenbringen mit zerriebenem Strychnin gar nicht oder doch nur schwach blassröthlich gefärbt: Brucin —.

Erkennung des Strychnins in toxikologischen Fällen. Das Strychnin ist eines der heftigst wirkenden Pflanzengifte: Starrkrampf hervorrufend —. Dasselbe widersteht der Fäulniss im hohen Grad. Die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigen nachstehende Mengen von Strychnin noch durch eintretende Trübungen an: Phosphomolybdänsäure 0,0001 g, Pikrinsäure 0,00005 g, Gerbsäure 0,00004 g, Quecksilberjodid-Jodkalium 0,000006, Wismuthjodid-Jodkalium 0,00002 g, Platinchlorid 0,001 g, Goldchlorid 0,0001 g, Jod-Jodkalium 0,00002 g.

Das Strychnin kennzeichnet sich zunächst durch seinen überaus bitteren Geschmack, sowie durch seine starke Giftigkeit (durch subcutane Injection bei einem kleinen Thier [Frosch] zu constatiren). Zu seiner weiteren Charakterisirung dient in erster Linie sein Verhalten gegen Schwefelsäure und oxydirende Verbindungen. Zu diesem Zweck löst man eine Spur des zunächst

möglichst gereinigten (siehe S. 1259) Strychnins durch Verreiben mit einem Glasstab auf einem Porcellanschälchen in wenig concentrirter Schwefelsäure (5 Thle. reine concentrirte Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser verdünnt), breitet die Lösung über das Porcellan gleichmässig in sehr dünner Schicht aus und schiebt alsdann ein kleines Körnchen Kaliumdichromat mittelst eines Glasstabs darauf rasch hin und her. Bei Gegenwart noch von 0,001 mg Strychnin beobachtet man an den Stellen, welche mit dem Kaliumdichromat in Berührung kamen, intensiv blaue oder blauviolette Streifen, welche alsbald in Roth und endlich in ein schmutziges Grün übergehen. An Stelle des Kaliumdichromats kann bei letzterer Reaction auch eine geringe Menge trockenen Chromsäureanhydrids oder Kaliumpermanganats oder Ceroxyduloxyds zur Anwendung gelangen *).

Besonders schön wird nach Otto die obige Reaction erhalten, wenn man den nach dem Verdunsten der ätherischen oder alkoholischen Strychninlösung verbleibenden Rückstand in einem Schälchen mit wenig Kaliumdichromatlösung, die bis zur citronengelben Farbe verdünnt ist, übergiesst. Verbreitet man alsdann die Lösung durch Neigen des Schälchens über den Verdampfungsrückstand, so verwandelt sich allmälig das Strychnin in chromsaures Salz. Giesst man hierauf nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab und spült das Schälchen vorsichtig mit wenig Wasser nach, so wird der gelbe Anflug von Strychninchromat sichtbar. Bringt man eine Spur dieses noch feuchten Anflugs (einzelne noch zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit sind vorsichtig durch Fliesspapier wegzunehmen) mittelst eines Glasstabs derartig mit reiner concentrirter Schwefelsäure, welche in dünner Schicht in einem Porcellanschälchen ausgebreitet ist, in Berührung, dass man den Glasstab mit dem anhaftenden Strychninchromat durch die Säure hindurchzieht, so beobachtet man die charakteristischen blauen oder blauvioletten Streifen. Stehen etwas grössere Mengen von Strychnin zu Gebot, so kann man es auch in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und die Lösung mit Kaliumdichromatlösung versetzen. Es scheiden sich dann sofort goldgelbe Nadeln von Strychninchromat aus, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe lösen.

Vanadinschwefelsäure (s. S. 1261) färbt sich mit Strychnin zunächst violettblau, dann blauviolett, dann violett und schliesslich zinnoberroth. Fügt man der roth gefärbten Mischung etwas Wasser zu, so tritt eine Rosafärbung ein, die längere Zeit bestehen bleibt (noch mit 0,001 mg Strychnin nach Dragendorff).

Ueber den Nachweis von Strychnin neben Brucin, bezüglich deren Trennung s. S. 1291. Ueber das Verhalten des Strychnins bei der Vitali'schen Reaction (s. Atropin).

Das Curarin giebt mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine ähnliche Reaction wie das Strychnin. Es wird bei der Ausmittelung jedoch bereits vom Strychnin getrennt (s. S. 1260) und unterscheidet sich ferner auch durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure etc. (s. dort).

Nachweis des Strychnins (*Nux vomica*) im Bier. 1 bis 2 Liter des zu prüfenden Biers werden zur Aufnahme des Strychnins mit etwa 50 g reiner Thierkohle 12 bis 24 Stunden digerirt, hierauf wird die Kohle abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Die

*) Acetanilid liefert unter diesen Bedingungen eine purpurrothe (nicht blaue oder blauviolette) Färbung. Acetanilid wird ferner der sauren Lösung durch Aether entzogen, Strychnin dagegen nicht.

alkoholischen Auszüge werden alsdann verdunstet, der Rückstand in Chloroform gelöst, die Lösung nach der Filtration abermals verdampft und schliesslich der Rückstand auf Strychnin, wie oben erörtert, geprüft.

Auch durch Prüfung des nach dem Eindampfen resultirenden Bierextracts nach dem Verfahren von Stas-Otto (s. S. 1251) lässt sich der Nachweis des Strychnins und eventuell auch des Brucins (s. dort) führen.

I. Zur Bestimmung von Strychnin und Brucin im *Extractum Strychni*, welches normal 18 bis 19 Proc. davon enthält, schüttelt man 1,5 g des fein gepulverten Extracts in einer Flasche von etwa 100 ccm Inhalt mit 10 g Wasser, bis eine gleichmässige Mischung entstanden ist. Hierauf werden 50 g Aether und 25 g Chloroform zugesetzt und die Mischung kräftig geschüttelt. Alsdann fügt man 5 g Salmiakgeist von 10 Proc. zu und schüttelt die Mischung von Neuem 5 Minuten lang kräftig um. Nachdem die Mischung eine Stunde lang, unter zeitweiligem Umschütteln, gestanden hat, werden 50 g der klaren Aetherlösung durch ein kleines trockenes Filter in ein gewogenes Kölbchen filtrirt (A) und Aether und Chloroform abdestillirt. Der Destillationsrückstand wird schliesslich, um ihn krystallinisch zu machen und das zurückgehaltene Chloroform zu entfernen, mit 10 g Aether übergossen und letzterer hierauf durch Erwärmen im Dampfbad verjagt. Das Kölbchen wird dann bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Das so ermittelte Alkaloid entspricht 1 g des angewendeten Extracts; es betrage wenigstens 0,16 g.

Behufs noch genauerer Bestimmung ist obiger Alkaloidrückstand (ohne ihn bei 100° C. zuvor zu trocknen) mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure kurze Zeit gelinde zu erwärmen, die Lösung durch ein kleines Filter zu filtriren, der Rückstand sorgfältig mit Wasser nachzuwaschen und schliesslich in der so erhaltenen salzsauren Alkaloidlösung der Säureüberschuss durch $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von wenig Cochenilletinctur*) als Indicator, zurückzutitriren. Durch Subtraction der hierzu verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge von 100 ergiebt sich die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung der in 1 g des Extracts enthaltenen Alkaloide verbraucht sind. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure = 0,00364 g Alkaloid (Strychnin und Brucin, zu gleichen Theilen gerechnet).

Wesentlich schärfer, als mit Cochenilletinctur als Indicator, lässt sich das Strychnin und Brucin, ebenso wie die Mehrzahl der Alkaloide, unter Anwendung von Jodeosin (s. S. 1075) als Indicator, maassanalytisch bestimmen (für die Bestimmung der Chinaalkaloide ist Jodeosin nicht brauchbar). Zu diesem Zweck löst man obigen, nach dem Abdestilliren des Aether-Chloroforms verbleibenden Alkaloidrückstand bei gelinder Wärme in 75 ccm $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure (0,49 g H^2SO^4 : 1000 ccm), filtrirt die Lösung durch ein kleines Filter in eine 250 ccm fassende Stöpselflasche und wäscht das Kölbchen und das Filter mit Wasser gut nach, bis das Filtrat etwa 100 ccm beträgt. Zu dieser Flüssigkeit setzt man etwa 20 ccm ätherischer Jodeosinlösung (0,002 g Jodeosin in 1 Liter Aether) und titrirt den Säureüberschuss mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zurück. Zu diesem Zweck fügt man zunächst je 1 ccm hiervon auf einmal zu und schüttelt den Inhalt der verschlossenen Flasche alsdann jedesmal

*) Durch Maceriren von 3 g gepulverter Cochenille mit 50 g Alkohol und 200 g Wasser zu bereiten. Diese Tinctur sei rothgelb gefärbt. Man titrire gegen einen weissen Untergrund, bis die anfänglich blassgelbe Farbe obiger Lösung in Blass-Rothviolett übergegangen ist.

stark durch. Sobald die $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge sich im Ueberschuss befindet, geht das Jodeosin mit rosenrother Farbe in die wässerige Flüssigkeit, wogegen vorher letztere vollständig farblos erscheint. Hierauf giebt man der Mischung noch 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure zu und schüttelt die Mischung tüchtig durch. Nachdem hierdurch wieder Entfärbung der wässerigen Schicht eingetreten, fügt man unter Umschütteln von Neuem $^1/_{100}$ Normal-Kalilauge ($^1/_{10}$ ccm auf einmal) bis zum Wiedereintritt der Rosafärbung zu. Zur Erkennung der Endreaction betrachte man die Flüssigkeit gegen einen weissen Untergrund. Zieht man die Zahl der zur Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge von 76 ab, so ergiebt sich die Anzahl von Cubikcentimetern $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure, welche zur Sättigung der in 1 g des Extracts enthaltenen Alkaloide erforderlich war. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure = 0,00364 g Alkaloid (Strychnin und Brucin, zu gleichen Theilen gerechnet).

Die Einstellung der $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge gegen die $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure hat unter den gleichen Versuchsbedingungen (Jodeosin als Indicator) zu geschehen, unter denen die Titration zur Ausführung gelangt (s. oben).

Bei der Bestimmung flüchtiger Alkaloide, z. B. im *Extractum Conii*, giebt man die 75 ccm $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure direct zu jenen 50 g Aether-Chloroformlösung (A, s. oben), schwenkt wiederholt um, entfernt dann erst das Aether-Chloroform durch Destillation und benutzt schliesslich die restirende, nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit zur Titration.

II. Nach E. Dieterich verreibt man 1 g *Extractum Strychni*, rührt mit 3 g Wasser an, mischt unter sorgfältiger Abkühlung mit 10 g grobem Aetzkalkpulver (aus Marmor bereitet), zerreibt die allmälig erhärtete Masse, füllt dieses Pulver in eine unten geschlossene, nach Art einer Flaschentextur zusammengefaltete Fliesspapierhülse, bedeckt das Pulver darin mit einem lockeren Wattepfropf und bringt diese Hülse dann in einen Soxhlet'schen Extractionsapparat (s. Milch), der unten mit einem 2 cm hohen dichten (zur Verhütung des Durchgehens des Aetzkalks) Wattepfropfen verschlossen ist. Hierauf extrahirt man drei bis vier Stunden mit Aether oder Chloroform und verfährt, mit dem nöthigenfalls durch ein kleines Filter filtrirten Auszug (derselbe muss vollständig klar sein und darf keinen mit übergerissenen Aetzkalk suspendirt enthalten), wie oben erörtert ist.

Zur Bestimmung des Strychnins und Brucins in dem *Semen Strychni* bringt man nach Keller 15 g des möglichst feinen, zuvor bei 100° getrockneten Pulvers in eine 250 ccm fassende Flasche, fügt 100 g Aether und 50 g Chloroform, und nach dem Umschütteln 10 g Salmiakgeist von 10 Proc. zu. Hierauf schüttelt man die Mischung $^1/_2$ Stunde lang, setzt eine Stunde lang, unter zeitweiligem Umschütteln, bei Seite, filtrirt 100 g der klaren Aetherlösung (= 10 g *Semen Strychni*) durch ein kleines, trockenes Filter in ein Kölbchen und destillirt den Chloroform-Aether ab. Den Rückstand löst man alsdann bei gelinder Wärme in wenig verdünnter Salzsäure, filtrirt diese Lösung durch ein kleines Filter in eine 100 ccm fassende Flasche und wäscht Kölbchen und Filter mit wenig Wasser sorgfältig nach. Die so gewonnene Alkaloidlösung ist hierauf mit Ammoniak zu übersättigen, mit 50 g Aether und 25 g Chloroform zu versetzen und $^1/_2$ Stunde lang zu schütteln. Von der klaren Chloroform-Aetherlösung sind alsdann 60 g (= 8 g *Semen Strychni*) durch ein kleines, trockenes Filter in ein Kölbchen abzufiltriren, der Chloroform-Aether ist durch Destillation zu entfernen und in dem Rückstand schliesslich

das Alkaloid maassanalytisch, wie oben angegeben, zu bestimmen. Ueber eine eventuelle Trennung des Strychnins vom Brucin siehe dort.

Zur Bestimmung des Strychnins und Brucins in der *Tinctura Strychni* dampft man 50 g davon im Wasserbad zur Extractconsistenz ein und verfährt dann mit dem Rückstand wie bei *Extractum Strychni*.

Salze des Strychnins.

Das Strychnin ist eine starke, einsäurige Base, welche sich leicht mit Säuren zu meist gut krystallisirenden, intensiv bitter schmeckenden, stark giftig wirkenden Salzen vereinigt. Die meisten Schwermetalle werden durch Strychnin aus ihren Salzlösungen als Hydroxyde oder Oxyde abgeschieden, bisweilen unter gleichzeitiger Bildung von Doppelsalzen. Die Strychninsalze wirken wegen ihrer leichteren Löslichkeit in Wasser fast noch heftiger giftig als das Strychnin selbst. Die in Wasser leicht löslichen Salze werden durch Neutralisation der betreffenden, zuvor mit Wasser verdünnten Säuren mit gepulvertem Strychnin erhalten, die in Wasser schwer oder unlöslichen durch doppelte Umsetzung gewonnen. Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden das Strychnin aus seinen Salzlösungen zunächst als milchig trüben, fein vertheilten Niederschlag ab, der erst nach einiger Zeit sich in feine, dicht gruppirte Nadeln verwandelt. In einem Ueberschuss des Fällungsmittel ist das Strychnin nicht erheblich löslich. Alkalicarbonate scheiden aus verdünnten, etwas freie Säure enthaltenden Strychninsalzlösungen zunächst kein Strychnin ab. Erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen findet in Folge des Entweichens des lösend wirkenden Kohlensäureanhydrids die Abscheidung von Strychnin statt.

Strychninnitrat: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, HNO^3.

Moleculargewicht: 397.

(In 100 Theilen, $C^{21}H^{22}N^2O^2$: 84,13; HNO^3: 15,87.)

Strychninum nitricum.

Darstellung. 10 Thle. fein gepulverten, reinen Strychnins werden mit 60 Thln. kochenden Wassers übergossen und zu der Mischung allmälig so viel (6,3 Thle.) reiner Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3, die zuvor mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt war, zugefügt, dass die Flüssigkeit neutral reagirt und alles Strychnin gelöst wird. Ein Ueberschuss von Salpetersäure ist zu vermeiden. Beim langsamen Erkalten der eventuell filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Strychninnitrat in nadelförmigen Krystallen aus. Die Mutterlauge davon liefert bei vorsichtigem Eindampfen eine weitere Krystallisation.

Eigenschaften. Das Strychninnitrat bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende, luftbeständige Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Sie lösen sich in 80 bis 90 Thln. kalten und in 3 Thln. kochenden Wassers, sowie in 70 Thln. kalten und in 5 Thln. siedenden Alkohols von 90 Proc. Leichter ist es in verdünntem Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen des Strychninnitrats zeigen neutrale Reaction. Beim Erhitzen färbt es sich schon wenig über 100° C. gelb, stärker erhitzt, verpufft es unter Zurücklassung von Kohle. Kocht man die wässerige Lösung des Strychninnitrats mit etwas Salzsäure, so tritt eine intensive Rothfärbung ein.

Schüttelt man das Strychninnitrat mit concentrirter Schwefelsäure an und überschichtet die Mischung dann mit Eisenvitriollösung, so tritt nicht die für die Nitrate charakteristische braune Zone auf, da unter diesen Bedingungen die Salpetersäure zur Bildung von Nitrostrychnin Verwendung findet. Zum Nachweis der Salpetersäure ist das Strychninnitrat daher zuvor mit Natronlauge zu zerlegen und dann das Filtrat zur Reaction zu verwenden.

Das Strychninnitrat ist das arzneilich und technisch am meisten verwendete Strychninsalz.

Prüfung. Die Reinheit des Strychninnitrats ergiebt sich durch sein Aeusseres, die vollständige Verbrennlichkeit, sowie das unter Strychnin angegebene Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure.

Strychninsulfat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 6H^2O$, krystallisirt in farblosen Quadratoctaëdern, die sich in etwa 50 Thln. kalten Wassers lösen. Das saure Strychninsulfat: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^2SO^4 + 2H^2O$, bildet nadelförmige, sauer reagirende Krystalle, welche durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung ausgefällt werden.

Das salzsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl$, krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Krystallwasser in seidenglänzenden, in etwa 50 Thln. kalten Wassers löslichen Nadeln. Das bromwasserstoffsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HBr + H^2O$, bildet nadelförmige, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Das jodwasserstoffsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HJ + H^2O$, wird aus der Lösung von Strychninsalzen durch Jodkalium als dichter, krystallinischer Niederschlag gefällt, der durch Umkrystallisation aus Weingeist in glänzende, vierseitige Nadeln verwandelt werden kann.

Saures Strychninphosphat: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^3PO^4 + 2H^2O$, durch Digeriren von Strychnin mit mässig verdünnter Phosphorsäure darstellbar, bildet leicht lösliche (1 : 6), sauer reagirende Nadeln.

Strychnindichromat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2Cr^2O^7$, scheidet sich aus den Lösungen der Strychninsalze auf Zusatz von Kaliumdichromat als ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser in orangegelbe, glänzende Nadeln, durch Umkrystallisation aus heisser Essigsäure in rothgelbe Würfel oder Octaëder übergeführt werden kann. Bei längerer Aufbewahrung, schneller im Licht, nimmt es eine braune Farbe an. Das Strychnindichromat löst sich bei 18° C. in 1815, bei 100° C. in 243 Thln. Wasser. Strychninchromat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2CrO^4$, durch Fällung von Strychninsalzlösung mit Kaliumchromat darstellbar, bildet orangegelbe Nadeln, welche sich in 469 Thln. kalten und in 171 Thln. siedenden Wassers lösen.

Das Strychnin-Goldchlorid: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl + AuCl^3$, und das Strychnin-Platinchlorid: $(C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, bilden gelbe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge.

Das Strychninacetat ist nur wenig beständig. Das Strychnintartrat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2C^4H^6O^6 + 4H^2O$, krystallisirt in glänzenden, leicht verwitternden, in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Nadeln. Das Strychninpikrat ist ein gelber, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Ob die Samen der *Strychnos nux vomica* ausser Strychnin und Brucin noch zwei dem Strychnin in der Zusammensetzung ($C^{20}H^{22}N^2O^2$ und $C^{22}H^{22}N^2O^2$) und in den Eigenschaften sehr nahe stehende Basen enthalten, ist noch sehr zweifelhaft, dagegen scheint das als Igasurin bezeichnete Alkaloid nicht darin zu existiren. Die als Igasursäure bezeichnete Verbindung, welche

in den Ignatiusbohnen vorkommt, ist anscheinend mit der **Kaffeegerbsäure** (siehe S. 1212) identisch.

Brucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$.

Brucinum, Caniramin, Vomicin.

Das Brucin ist im Jahre 1819 von Pelletier und Caventou in der falschen Angusturarinde, der Rinde von *Strychnos nux vomica*, entdeckt worden. Der Name „Brucin" verdankt dem Umstand seine Entstehung, dass man früher die falsche Angusturarinde als von *Brucea antidysenterica* abstammend betrachtete.

Das Brucin findet sich als ein Begleiter des Strychnins in den verschiedenen Strychnosarten vor (s. S. 1278). Die Rinde von *Strychnos nux vomica* scheint neben Brucin nur sehr geringe Mengen von Strychnin zu enthalten. Das Holz und die Rinde von *Strychnos ligustrina* soll sogar nur Brucin (2 Proc.) und kein Strychnin enthalten. Auch in der Blay-Hitam-Rinde ist nur Brucin und kein Strychnin enthalten.

Zur Darstellung des Brucins dienen gewöhnlich die Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten von der Strychnindarstellung (s. S. 1279). Um das Brucin hieraus zu gewinnen, befreit man dieselben von Alkohol, dampft sie auf ein kleines Volum ein, scheidet die gelösten Basen durch Neutralisation mit Oxalsäure als oxalsaure Salze ab, presst die allmälig krystallinisch erstarrte Masse aus, trocknet sie und extrahirt sie bei möglichst niedriger Temperatur mit absolutem Alkohol. Das hierbei zurückbleibende oxalsaure Brucin wird nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann mit gebrannter Magnesia zur Trockne verdampft. Aus dem Verdampfungsrückstand extrahirt man das Brucin mittelst absoluten Alkohols und reinigt es schliesslich, nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels, durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol.

Das Brucin lässt sich auch leicht dem getrockneten Gemisch von Strychnin und Brucin, welches zunächst bei der Darstellung des Strychnins (s. S. 1279) resultirt, durch Extrahiren mit kaltem, absolutem Alkohol, worin das Strychnin unlöslich, das Brucin dagegen löslich ist, entziehen.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in verdünntem Alkohol in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln; beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in weissen, glänzenden, federartigen Krystallen, bisweilen auch zunächst als Oel aus, welches jedoch nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das krystallisirte Brucin enthält 4 Mol. Krystallwasser, welche es zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft verliert. Im Vacuum über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° C. verliert es das gesammte Krystallwasser. Das wasserhaltige Brucin schmilzt etwas über 100° C. und erstarrt, nachdem das Krystallwasser entwichen ist, beim Erkalten zu einer wachsartigen, amorphen Masse. Wasserfrei schmilzt das Brucin bei 178° C. Es löst sich in 320 Thln. kalten und 150 Thln. kochenden Wassers zu einer alkalisch reagirenden, linksdrehenden, intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit. Das verwitterte Salz ist in Wasser schwerer löslich als das unverwitterte. In Alkohol ist es leicht löslich (1 : 2), ebenso in Chloroform (1 : 7); in absolutem Aether ist es dagegen unlöslich. Das Brucin ist giftig; es wirkt ähnlich wie das Strychnin, jedoch in wesentlich schwächerem Maass.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Brucin ohne Färbung. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure und starke Salpetersäure (1,3 bis 1,4 specif. Gewicht)

werden durch Brucin blutroth gefärbt. Die rothe Färbung, welche durch Salpetersäure allein bewirkt wird, geht allmälig in Orange und schliesslich in Gelb über. Fügt man alsdann der gelb gewordenen Flüssigkeit etwas Zinnchlorür oder etwas farbloses Schwefelammonium zu, so geht die gelbe Farbe in eine intensiv violette über. Letztere Reaction gelingt um so besser, je weniger Salpetersäure angewendet wird. Das Brucin wird durch die Einwirkung von starker Salpetersäure (specif. Gewicht 1,4) unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäureanhydrid, den Zersetzungsproducten des zunächst gebildeten Methylnitrits: $CH^3.NO^2$, und der Oxalsäure, in Kakotelin: $C^{21}H^{22}(NO^2)^2N^2O^5 + H^2O$, übergeführt, welches aus der gelb gewordenen Flüssigkeit durch Wasser als ein orangegelber Niederschlag gefällt wird, der durch Umkrystallisation aus salzsäure- oder salpetersäurehaltigem Wasser gereinigt werden kann. Wird die allmälig gelb gewordene Lösung von 1 Thl. Brucin in 25 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht (Kakotelinlösung) mit überschüssigem Zinnchlorür versetzt, so scheiden sich allmälig aus der dunkelviolett gefärbten Flüssigkeit wohl ausgebildete Krystalle (Amethystin) aus (vielleicht das Zinndoppelsalz der Verbindung $C^{21}H^{22}(NH^2)^2N^2O^5$, welches auch durch Erwärmen des Kakotelins mit Zinn und verdünnter Salzsäure entsteht). Schwefelammonium erzeugt unter den gleichen Bedingungen ziegelrothe Nadeln, schweflige Säure violette Nadeln von unbekannter Zusammensetzung.

Wird die concentrirte Salpetersäure in eine kochende Lösung von Brucin in absolutem Alkohol eingetröpfelt, so scheidet sich Dinitrobrucin: $C^{23}H^{24}(NO^2)^2N^2O^4$, als zinnoberrothes, in Wasser unlösliches Pulver aus. Mononitrobrucin: $C^{23}H^{25}(NO^2)N^2O^4 + 4H^2O$, entsteht beim Eintropfen von concentrirter Salpetersäure in eine siedende Lösung von 1 Thl. Brucinmethyljodid in 10 Thln. absoluten Alkohols. Rubinrothe, bei 240° C. verkohlende Krystalle.

Durch Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure resultirt aus dem Brucin dieselbe Säure, $C^{16}H^{18}N^2O^4$, wie aus dem Strychnin (siehe S. 1284).

Leitet man in Brucinlösung Chlorgas ein, so färbt sich dieselbe gelb, allmälig roth bis blutroth und bei langer Einwirkung wieder gelb. Chlorwasser färbt Brucinlösung, namentlich beim Erwärmen, hellroth. Verdunstet man eine Lösung von 1 Thl. Brucin in 20 Thln. Chlorwasser, so resultirt rothbraunes, amorphes Dichlorbrucin: $C^{23}H^{24}Cl^2N^2O^4$, welches leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether ist. Brom färbt Brucin in alkoholischer Lösung vorübergehend violett. Durch überschüssiges Bromwasser scheint aus der Lösung des bromwasserstoffsauren Brucins nur ein Bromadditionsproduct: $C^{23}H^{26}N^2O^4Br^2$, HBr, als gelber Niederschlag abgeschieden zu werden, wenigstens geht derselbe beim Erwärmen mit Wasser in bromwasserstoffsaures Brucin und amorphes, in Wasser leicht lösliches Dibrombrucin: $C^{23}H^{24}Br^2N^2O^4$, über. Jod verbindet sich mit Brucin in mehreren Verhältnissen; beim Fällen von alkoholischer Brucinlösung mit Jodtinctur wird Brucinsesquijodid: $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2J^3$, als brauner, in Blättchen krystallisirender Niederschlag gebildet; beim Zusammenreiben von Jod und Brucin, sowie beim Fällen von Brucinsulfatlösung mit Jodlösung entsteht Brucinperjodid: $C^{23}H^{26}N^2O^2$, J^2, HJ, welches aus Alkohol in bronzefarbenen Nadeln krystallisirt. Jodmethyl, Jodäthyl etc. vereinigen sich mit dem Brucin direct zu Jodiden von Ammoniumbasen, z. B. $C^{23}H^{26}N^2O^4.CH^3J$, $C^{23}H^{26}N^2O^4.C^2H^5J$, aus denen durch Silberoxyd stark alkalisch reagirende, meist nur in Lösung bekannte Ammoniumbasen abgeschieden werden. Das Brucin kennzeichnet sich hierdurch als ein tertiäres Monamin. Schwefelwasserstoff

scheidet bei Luftzutritt aus alkoholischer Brucinlösung Polysulfhydrate ab, und zwar gelbe Krystalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3H^2S^6 + 6H^2O$ und rubinrothe Krystalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3(H^2S^6)^2$. Stark gelbes Schwefelammonium liefert in alkoholischer Lösung orangerothe Krystalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2H^2S^8 + 2H^2O$.

Durch Erhitzen von Brucin mit rauchender Salzsäure auf 140° C. wird CH^3Cl und eine Base der Formel $C^{22}H^{24}N^2O^4$ gebildet. Wird Brucin mit alkoholischer Aetznatronlösung von 5 Proc. gekocht, so entsteht Hydrobrucin: $C^{23}H^{28}N^2O^5$. Letzteres bildet mikroskopische Krystalle, die durch Salpetersäure nicht geröthet werden. Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert das Brucin Ammoniak, β-Lutidin, α- und β-Collidin, Chinolin und Tetrahydrochinolin; bei der Destillation mit der dreifachen Menge zerfallenen Aetzkalks Wasserstoff, Aethylen, Ammoniak, Methylamin, β-Picolin und β-Aethylpyridin.

Das Brucin ist eine einsäurige Base, deren Salze durch directe Neutralisation mit den betreffenden Säuren leicht entstehen. Dieselben sind meist krystallisirbar. Aus der wässerigen, sehr bitter schmeckenden Auflösung derselben scheiden ätzende und kohlensaure Alkalien, sowie Kalk- und Magnesiamilch, ja selbst Strychnin und Morphin einen dichten, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag von Brucin ab, der sich allmälig in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. Ammoniak wirkt im Ueberschuss zunächst lösend auf Brucin ein, allmälig scheidet sich jedoch letzteres aus der Lösung in Krystallen aus. Aus concentrirter Brucinlösung scheidet Ammoniak bisweilen das Brucin in ölförmigem Zustand ab, allmälig erstarrt jedoch das Oel krystallinisch. Alkalibicarbonate fällen das Brucin aus sauren Lösungen erst nach dem Entweichen des Kohlensäureanhydrids.

Das Brucinhydrochlorid: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, HCl, ist in Wasser leicht löslich, schwerer löst sich das Hydrojodid: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, HJ.

Das Brucinsulfat: $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2H^2SO^4 + 7H^2O$, bildet farblose, in Wasser mässig leicht lösliche Krystalle.

Das Platindoppelsalz: $(C^{23}H^{26}N^2O^2, HCl)^2 PtCl^4$, scheidet sich als amorpher, fleischfarbener Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in rothgelbe Nadeln übergeht. Das Golddoppelsalz ist leicht zersetzlich.

Das Brucin findet Anwendung als empfindliches Reagens auf Salpetersäure (vergl. I. anorgan. Theil, S. 298).

Erkennung des Brucins in toxikologischen Fällen. Das Brucin gehört zu den Alkaloiden, welche der Fäulniss ziemlich lange Zeit Widerstand leisten. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Brucin noch in folgenden Verdünnungen durch Trübungen angezeigt: Phosphomolybdänsäure 1 : 5000, Jod-Jodkalium 1 : 50 000, Quecksilberjodid-Jodkalium 1 : 30 000, Goldchlorid 1 : 20 000, Platinchlorid 1 : 1000, Gerbsäure 1 : 2000, Kalium-Wismuthjodid 1 : 5000. Von Specialreactionen ist besonders das Verhalten des Brucins gegen Salpetersäure, sowie das Verhalten der allmälig gelb gewordenen Lösung gegen Zinnchlorür und gegen Schwefelammonium (s. oben) im höchsten Grade charakteristisch. Erwärmt man eine geringe Menge einer möglichst säurefreien Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in einem Porcellanschälchen gelinde im Wasserbad und fügt alsdann etwas wässerige Brucinlösung zu, so tritt allmälig vom Rand her eine sehr beständige Rothfärbung auf. Kaliumdichromat scheidet aus Brucinlösung erst nach einiger Zeit kleine gelbrothe Krystalle ab, welche bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sich mit braunrother Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Brucin ohne Färbung; lässt man jedoch zu dieser Lösung eine sehr geringe Menge Salpetersäure zufliessen, so zeigt sich eine blutrothe, bald in Gelb übergehende Zone.

Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man das Brucin in wenig verdünnter Salpetersäure löst und man alsdann die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure unterschichtet. Auf diese Weise sind noch 0,02 mg Brucin nachweisbar.

Um Brucin neben Strychnin nachzuweisen (bei Vergiftung mit einer die beiden Alkaloide enthaltenden Drogue oder einem daraus dargestellten Präparat), übergiesst man das Gemisch beider Basen mit etwas concentrirter Schwefelsäure und fügt sehr wenig Salpetersäure zu. Die Anwesenheit des Brucins macht sich alsdann durch das Eintreten der charakteristischen Rothfärbung bemerkbar. Fügt man hierauf, nachdem die Rothfärbung in Gelb übergegangen ist, der Lösung ein Körnchen Kaliumdichromat oder besser Kaliumpermanganat zu, so tritt die für das Strychnin charakteristische Blaufärbung (s. S. 1283) auf. Bisweilen erscheint dieselbe jedoch in letzterem Fall nur rothviolett.

In einem Gemisch gleicher Theile Strychnin und Brucin lässt sich ersteres durch Schwefelsäure und Kaliumdichromat direct nicht nachweisen, wohl aber durch Schwefelsäure und Kaliumpermanganat. Unter Anwendung des letzteren Reagens nimmt meist die ganze Lösung eine violettblaue Färbung an.

Eine annähernde Trennung von Strychnin und Brucin kann dadurch bewirkt werden, dass man das trockene Alkaloidgemisch mit absolutem Alkohol behandelt, in welchem das Strychnin fast unlöslich, das Brucin dagegen löslich ist. Auch durch Lösen des Gemisches in wenig verdünnter Essigsäure und Zufügen von etwas gesättigter Kaliumdichromatlösung, wodurch das Strychnin alsbald als Chromat gefällt wird, das Brucin dagegen in Lösung bleibt, kann eine annähernde Trennung beider Basen behufs weiterer Charakterisirung des Strychnins (s. S. 1283) bewirkt werden.

Genauer lassen sich Strychnin und Brucin von einander trennen, wenn man das Gemisch beider Basen in stark salzsäurehaltigem Wasser löst und zu dieser etwa 1 Proc. Alkaloid enthaltenden Lösung so lange titrirte Ferrocyankaliumlösung [etwa 5 g $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$ zu 1000 ccm] unter Umrühren zusetzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung (durch ein kleines Scheibchen Filtrirpapier filtrirt) auf feuchtem, mit Eisenchlorid getränktem Papier eine Blaufärbung hervorruft. Das Strychnin wird hierdurch als Ferrocyanstrychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^4Fe(CN)^6$, gefällt, während das Brucin in Lösung bleibt. Kennt man die Summe von Strychnin und Brucin (vergl. S. 1284), so lässt sich, da 224 Thle. $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$ 334 Thle. Strychnin fällen, das Strychnin direct, das Brucin indirect, aus der Differenz, berechnen. Obige Bestimmungsmethode gelingt jedoch nur dann, wenn das Gemisch aus Strychnin und Brucin zuvor in möglichst reinen Zustand übergeführt wird (H. Beckurts).

Die Trennung des Brucins vom Strychnin kann auch in der Weise geschehen, dass man zunächst die Summe beider Alkaloide maassanalytisch ermittelt (s. S. 1284), die Flüssigkeit dann zur Trockne verdampft, den Rückstand in 10 ccm Schwefelsäure von 10 Proc. löst, nach dem Erkalten 1 ccm Salpetersäure von 1,41 bis 1,42 specif. Gewicht zufügt und 1 bis $1^1/_2$ Stunde lang kalt stehen lässt. Hierdurch wird das Brucin zersetzt, das Strychnin dagegen nicht verändert. Nach dem Alkalischmachen kann das Strychnin daher mit einem Gemisch aus Chloroform und Aether ausgeschüttelt und zur maassanalytischen Bestimmung gebracht werden. Die Menge des Brucins ergiebt sich dann aus der Differenz (Keller).

Auch durch Erwärmen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,05 im Wasserbad (bis zum vollständigen Verschwinden der Rothfärbung) wird in einem Strychnin-Brucingemisch nur die letztere Base zersetzt und kann daher

alsdann die erstere, wie oben angegeben, isolirt, oder nach genauer Neutralisation und darauf folgendem Ansäuern mit einer Spur Essigsäure, durch Pikrinsäure ausgefällt werden. Das Strychninpikrat: $C^{21}H^{22}N^2O^2 . C^6H^2(NO^2)^3 . OH$, ist zur Ermittelung der Strychninmenge auf einem gewogenen Filter zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, bis letzteres ungefärbt abfliesst, bei 100° C. bis zum constanten Gewicht zu trocknen und zu wägen.

Curarin.

Das Curarin ist der wirksame Bestandtheil des als Curare oder Urari bezeichneten Extracts der Rinde verschiedener Strychnosarten, welches bei den Indianern als Pfeilgift Verwendung findet. Die Curaresorten verschiedener Provenienz zeigen grosse Verschiedenheiten, sowohl bezüglich der Qualität, als auch bezüglich der Intensität der Wirkung. Gewöhnlich lösen sich 70 bis 95 Proc. des Curare durch wiederholte Behandlung mit lauwarmem Wasser auf, jedoch giebt es auch Sorten, die nur 50 bis 60 Proc. wasserlösliche Stoffe enthalten. Diese Lösungen reagiren bisweilen neutral, bisweilen alkalisch, bisweilen auch stark sauer. Zahlreiche Curaresorten enthalten neben dem stark giftigen Curarin noch grosse Mengen des wenig giftigen Curins. R. Böhm unterscheidet Tubocurare (in Bambusröhren), Calebassencurare (in Flaschenkürbissen) und Topfcurare (in Thontöpfen), Handelssorten, die in ihren Bestandtheilen sehr von einander abweichen.

Zur Gewinnung des Curins werden die wässerigen oder schwefelsauren (1 : 100) Auszüge der Tubocuraresorten mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, der abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und nach dem Abtropfen (ohne vorhergegangenes Auswaschen) wiederholt mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der schwach gelb gefärbte Rückstand mit Benzol ausgekocht und werden die Lösungen an einem kühlen Ort sich selbst überlassen. Es scheidet sich das Curin hierbei allmälig in dicken, rhombischen Tafeln, welche Benzol chemisch gebunden enthalten, ab. Aus heissem Methylalkohol resultirt das Curin in farblosen, alkoholfreien Krystallen: $C^{18}H^{19}NO^3$. Das Curin ist in Wasser unlöslich; es schmilzt bei 212° C. Von Aetzalkalien wird es gelöst. Es enthält eine $O.CH^3$-Gruppe. Beim Erhitzen mit Zinkstaub tritt Chinolin- und Trimethylamingeruch auf. Concentrirte Schwefelsäure löst das Curin farblos; auf Zusatz einer Spur von festem $K^2Cr^2O^7$ tritt Schwarzfärbung ein. Vanadinschwefelsäure löst es mit tiefschwarzer, alsbald in Blau und schliesslich in Zwiebelroth übergehender Farbe. Metaphosphorsäure fällt selbst sehr verdünnte Curinsalzlösungen; das Gleiche gilt von den allgemeinen Alkaloidreagentien (s. S. 1261).

Tubo-Curarin: $C^{19}H^{21}NO^4$, das exquisite Nervenendgift des Tubocurare, wird nach R. Böhm aus den von Curin befreiten Lösungen in folgender Weise gewonnen: die zum dünnen Syrup eingedampften Flüssigkeiten werden mit dem doppelten Volum Alkohol vermischt und die geklärten Lösungen mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss gefällt. Der hierdurch gebildete voluminöse, gelbe Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann in Alkohol suspendirt, mit H^2S zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum Aether versetzt, das ausgeschiedene Tubo-Curarinhydrochlorid gesammelt, rasch gepresst und im Exsiccator getrocknet. Durch nochmaliges Lösen in Alkohol von 96 Proc. und Fällen dieser Lösung mit dem fünffachen Volum Aether kann dieses Salz noch weiter gereinigt werden.

Das salzsaure Tubo-Curarin bildet ein amorphes, hell gelbrothes Pulver, welches sich in Wasser und in Alkohol zu einer sauer reagirenden, intensiv

bitter schmeckenden, etwas grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Das freie Tubo-Curarin ist ein rothbrauner, leicht zersetzlicher Syrup. In seinen Reactionen zeigt das Tubo-Curarin die grösste Aehnlichkeit mit dem Curin (s. oben).

Die Krystalleinschlüsse des Tubocurare bestehen aus Quercit: $C^6H^{12}O^5$.

Ueber die Zusammensetzung der Curarine der übrigen Curaresorten ist bisher nichts Näheres bekannt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Curarin des Calebassencurare intensiv rothviolett, concentrirte Salpetersäure purpurroth. Wird dieses Curarin ähnlich wie das Strychnin (s. S. 1283) mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat in Berührung gebracht, so tritt Blaufärbung ein. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure ruft eine violette Färbung hervor.

Das Curare findet eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Akazgin ist ein dem Strychnin ähnliches Alkaloid, welches in der Rinde einer in Westafrika als Akazga bekannten, wahrscheinlich zur Familie der Loganiaceen gehörenden Pflanze enthalten ist. Dasselbe bildet eine weisse, nur schwierig krystallisirbare, bitter schmeckende, giftig wirkende Substanz, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 13000), leicht in Alkohol von 85 Proc. (1 : 16), etwas weniger in absolutem Aether (1 : 120) löslich ist. Von Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird das Akazgin leicht gelöst. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhält es sich ebenso wie das Strychnin (s. S. 1283). Auch die physiologische Wirkung desselben ist ähnlich der des Strychnins.

Apocyneenbasen.

Ineïn, Pseudocurarin, Oleandrin, Ditamin, Echitamin (Echitammoniumhydroxyd), Echitenin, Alstonamin, Chlorogenin, Porphyrin, Porphyrosin, Alstonidin, Geissospermin, Pereirin, Vellosin, Conessin (s. S. 1277).

Das Ineïn, welches mit dem stickstofffreien Strophantin den wirksamen Bestandtheil des Inéepfeilgifts oder Kombégifts bildet, ist bis jetzt nicht näher bekannt. Das Inéepfeilgift wird aus *Strophantus hispidus*, einer Apocynee, gewonnen.

Als Pseudocurarin und als Oleandrin sind zwei sehr unvollkommen untersuchte Basen bezeichnet worden, welche sich in den Blättern von *Nerium Oleander* finden (Lukowsky).

Das Pseudocurarin ist ein gelblicher, geschmack- und geruchloser, nicht giftig wirkender Firniss, der sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. Die Salze desselben sind nicht krystallisirbar. Das Oleandrin ist eine hellgelbe, kaum krystallinische, bitter schmeckende, giftig wirkende Substanz, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Olivenöl löslich ist. Es erweicht bei 56° C., schmilzt bei 70 bis 75° C. zu einem grünlichen Oel und bräunt sich oberhalb 170° C. Das salzsaure Oleandrin ist krystallisirbar.

Nach Schmiedeberg enthalten die Blätter von *Nerium Oleander* drei stickstofffreie, amorphe Glycoside, welche ähnlich der Digitalis als Herzgifte wirken: Oleandrin, Nerianthin und Neriin. Diese, ihrer Zusammensetzung nach nicht näher bekannten Körper verhalten sich gegen Schwefelsäure und Bromkalium ähnlich wie die Digitalisbestandtheile: eintretende Rothfärbung —. Das Neriin ist sogar vielleicht identisch mit dem Digitaleïn.

Die Oleanderrinde enthält nach Pieszceck Neriin, welches durch Tannin fällbar ist, und ein giftiges Glycosid, das Rosaginin. Zur Darstellung letzterer Verbindung wird die Oleanderrinde zunächst durch Extraction

mit Petroleumäther von Fett etc. befreit, dann mit Alkohol erschöpft, hierauf der Alkohol von den Auszügen grösstentheils abdestillirt und der Rückstand schliesslich der Verdunstung überlassen. Das Rosaginin scheidet sich hierbei allmälig in kugeligen Warzen aus, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zu reinigen sind. Kaum gefärbtes, bei 171° C. schmelzendes Pulver, welches in Wasser, Aether und Chloroform nicht löslich ist, von Alkohol aber leicht aufgelöst wird. Aus heissem, verdünntem Alkohol scheidet es sich als Gallerte aus.

Alkaloide der Ditarinde.

Die Ditarinde, die Rinde von *Echites scholaris* s. *Alstonia scholaris*, einer auf den Philippinen etc. wachsenden, gegen das Fieber angewendeten Apocynee, enthält neben den Bitterstoffen Echicerin, Echitin, Echiteïn und Echiretin (s. dort) und einem harzartigen Stoff, dem Echikautschin, geringe Mengen von Alkaloiden, welche als Ditamin (0,04 Proc.), Echitamin (0,13 Proc.) und Echitenin unterschieden werden.

Das Ditamin: $C^{19}H^{19}NO^2$, wird gewonnen, indem man die filtrirte, essigsaure Lösung des alkoholischen Extracts der Rinde mit Soda vermischt und alsdann mit Aether ausschüttelt. Der ätherischen Lösung wird sodann das Ditamin durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure entzogen und endlich dasselbe durch Zusatz von Ammoniak abgeschieden. Das Ditamin ist eine weisse, alkalisch reagirende, bei 75° C. schmelzende, flockige, amorphe Masse, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlicher, beim Erwärmen violettroth werdender Farbe. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen vorübergehend dunkelgrün, dann bleibend orangeroth werdender Farbe.

Echitamin: $C^{22}H^{28}N^2O^4$ (Ditaïn), wird aus der durch Ausschütteln mit Aether von Ditamin befreiten alkalischen Flüssigkeit dargestellt, indem man in dieselbe festes Aetzkali einträgt und sie alsdann mit Chloroform ausschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende amorphe Rückstand wird alsdann durch Behandlung mit wenig concentrirter Salzsäure in das schwer lösliche, durch Umkrystallisation aus salzsäurehaltigem Wasser leicht zu reinigende Chlorhydrat verwandelt, aus letzterem die freie Base durch gesättigte Kalilauge abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand ist endlich in einem Gemisch gleicher Theile Aceton und Wasser zu lösen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung in einem kohlensäurefreien Raum zu überlassen. Das Echitamin scheidet sich dabei in farblosen, glasglänzenden, alkalisch reagirenden Krystallen von der Zusammensetzung $C^{22}H^{28}N^2O^4 + 4H^2O$ aus. Die Krystalle verlieren bei 80° C. im luftverdünnten Raum 3 Mol. Wasser unter Zurücklassung von Echitammoniumhydroxyd: $C^{28}H^{28}N^2O^4 + H^2O$ oder $C^{22}H^{29}N^2O^4.OH$. Letzteres geht bei 105° C. in das kaum noch alkalisch reagirende Echitamin: $C^{22}H^{28}N^2O^4$, über. Das Echitammoniumhydroxyd löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol. Im frisch gefällten Zustand löst es sich auch ziemlich leicht in Aether und Chloroform, nicht dagegen, wenn es Krystallform angenommen hat. Die alkoholische Lösung des Echitammoniumhydroxyds dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Concentrirte Schwefelsäure färbt es purpurroth; concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother, nach einigen Minuten in Grün übergehender Farbe.

Nach E. Harnack kommt dem Ditaïn die Formel $C^{22}H^{30}N^2O^4$ zu. und ist dasselbe als ein glycosidisches Alkaloid anzusehen.

Echitenin: $C^{20}H^{27}NO^4$, ist in der Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Echitamins enthalten. Es ist ein bräunliches, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver.

Die Rinde von *Alstonia spectabilis* enthält neben 0,132 Proc. Ditamin 0,808 Proc. Echitammoniumhydroxyd, 0,08 Proc. Echitenin und einer weiteren, als Alstonamin bezeichneten krystallisirbaren Base.

In der Rinde von *Alstonia constricta* sind ebenfalls mehrere Alkaloide, das Chlorogenin oder Alstonin (2,0 bis 2,5 Proc.), das Porphyrin (0,1 Proc.), sowie das bisher wenig studirte Porphyrosin und Alstonidin enthalten.

Das Chlorogenin: $C^{21}H^{20}N^2O^4 + 3^1/_2H^2O$, wird aus dem schwefelsäurehaltigen Auszug der letztgedachten Rinde durch Quecksilberchlorid in Gestalt eines amorphen Doppelsalzes abgeschieden, aus welchem es nach dem Auswaschen und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff leicht als Chlorhydrat isolirt werden kann. Das Porphyrin wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, es kann daher aus der Mutterlauge nach Zusatz von Natriumcarbonat durch Aether extrahirt werden.

Das Chlorogenin bildet ein kaffeebraunes, amorphes, alkalisch reagirendes, bitter schmeckendes Pulver, welches wenig in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und in Chloroform löslich ist. Die Salze des Chlorogenins sind nicht krystallisirbar.

Das Porphyrin: $C^{21}H^{25}N^3O^2$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, weissen, stark alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden, bei 97° C. schmelzenden Prismen, welche leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Concentrirte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es mit purpurrother Farbe.

Alkaloide der Pereirorinde.

Die Rinde von *Geissospermum laeve* oder *G. Vellosii*, einer in Brasilien heimischen, gegen das Fieber angewendeten Apocynee, enthält als wirksame Bestandtheile mehrere Alkaloide, von denen bis jetzt das Geissospermin, das Pereirin und das Vellosin isolirt worden sind. Zur Darstellung dieser Basen wird das alkoholische Extract der Rinde, nach Entfernung des Alkohols, mit Sodalösung versetzt und mit viel Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung werden alsdann die Alkaloide durch Schütteln mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen und die essigsaure Lösung mit wenig Aether und überschüssigem Ammoniak geschüttelt. Das Geissospermin scheidet sich hierbei krystallinisch ab, wogegen das Pereirin und anscheinend auch das Vellosin in die ätherische Lösung gehen.

Das Geissospermin: $C^{19}H^{24}N^2O^2 + H^2O$, krystallisirt in weissen, alkalisch reagirenden, gegen 160° C. schmelzenden Prismen, die nahezu unlöslisch in Wasser, Aether, Natronlauge und Ammoniak sind, sich aber in Alkohol leicht lösen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother Farbe; concentrirte reine Schwefelsäure löst es zunächst ohne Färbung, nach wenigen Secunden tritt jedoch Blaufärbung ein. Froehde'sches Reagens (s. S. 1261) und eisenoxydhaltige Schwefelsäure lösen es mit blauer Farbe. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhält es sich wie Strychnin.

Das Pereirin: $C^{19}H^{24}N^2O$, bildet weisse, amorphe, bei 124° C. schmelzende Flocken, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother, in concentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe. Letztere Lösung wird nach dem

Verblassen der Färbung durch Zinnchlorür nicht violett gefärbt: Unterschied von Brucin.

Das Vellosin: $C^{23}H^{28}N^{2}O^{4}$, welches sich besonders in der dicken Stammrinde von *Geissospermum laeve* findet, bildet farblose, würfelähnliche, rhombische Krystalle, die bei 189° C. schmelzen. Das Vellosin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit purpurrother, sehr beständiger Farbe auf. Die Salze desselben, in denen es als einsäurige Base figurirt, sind gut krystallisirbar. Das Vellosin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$. Durch 5 Minuten langes Kochen mit Salzsäure vom specif. Gewicht 1,1 und Fällen der Lösung mit Soda resultirt amorphes Apovellosin: $C^{46}H^{54}N^{2}O^{7}$. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure wird durch letztere Base allmälig violett gefärbt, ferner ruft Eisenchlorid in der salzsauren Lösung derselben eine carmoisinrothe Färbung hervor. Wird das Apovellosin mit starker Kalilauge gekocht, bis fast alles Wasser verdampft ist, der krystallinisch erstarrte Rückstand alsdann mit Wasser gewaschen und das Ungelöste aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so resultirt das in weissen, bei 154° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Apovellosidin: $C^{42}H^{54}N^{4}O^{6}$, welches durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Durch längeres Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure geht das Vellosin, unter Austritt der Methylgruppen und Abspaltung von Wasser, in das gut krystallisirende bromwasserstoffsaure Apovellosol: $C^{42}H^{46}N^{4}O^{7}, 4HBr + 5H^{2}O$, über. In der Lösung desselben ruft Soda keine Fällung hervor; Eisenchlorid färbt dieselbe carmoisinroth.

Quebrachobasen.

Als Quebrachobasen mögen im Nachstehenden die Alkaloide eine Erörterung finden, welche sich in der *Cortex Quebracho blanco* und *Quebracho colorado* vorfinden. Dieselben zeigen theilweise eine gewisse Aehnlichkeit mit den Strychnosbasen.

1. Die weisse Quebrachorinde ist die Rinde von *Aspidosperma Quebracho*, eines zu der Familie der Apocyneen gehörenden, in Süd-Amerika (Argentinische Republik) heimischen Baums. Die Quantität der in jener Rinde, gebunden an Gerbsäure, vorkommenden Alkaloide beträgt im Mittel 0,8 Proc.; bei jüngeren Rinden steigt sie bis auf 1,4 Proc., bei älteren fällt sie bis auf 0,3 Proc. Auch in Betreff der Qualität der Quebrachoalkaloide finden bedeutende Schwankungen statt. Während gewisse Rinden nach Hesse sechs Alkaloide, nämlich Aspidospermin, Aspidospermatin, Aspidosamin, Hypoquebrachin, Quebrachin und Quebrachamin enthalten, fehlt bei Rinden anderer Herkunft nicht selten das eine oder andere Alkaloid.

Aspidospermin: $C^{22}H^{30}N^{2}O^{2}$.

Zur Darstellung dieser Base wird die grob zerstossene Quebrachorinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser (100 g concentrirte Schwefelsäure auf 5 Liter Wasser) extrahirt, die dunkelbraun gefärbten Auszüge mit Bleiacetatlösung im geringen Ueberschuss versetzt, die Flüssigkeit hierauf filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach dem Eindampfen mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wird gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit starkem Weingeist ausgekocht. Der mehr oder minder gefärbte alkoholische Auszug wird hierauf mit reiner Thierkohle einige Zeit gekocht, nach

dem Filtriren der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit einem gleichen Volum warmen Wassers gemischt. Bei langsamem Erkalten und Verdunsten scheidet sich das Aspidospermin in Krystallen aus, welche durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Ligroin oder Alkohol zu reinigen sind.

Das Aspidospermin krystallisirt in farblosen, spiessigen Prismen oder feinen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Es löst sich bei 14° C. in 6000 Thln. Wasser, 48 Thln. Alkohol von 99 Proc. und 106 Thln. absoluten Aethers. Auch in Benzol und in Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Ligroin und in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung reagirt neutral; sie lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Aspidospermin schmilzt bei 205 bis 206° C. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird es noch in starker Verdünnung angezeigt. Kocht man eine geringe Menge davon (0,0002 g sind noch genügend) mit einigen Cubikcentimetern wässeriger Ueberchlorsäurelösung von 1,13 bis 1,14 specif. Gewicht, so nimmt die Flüssigkeit allmälig eine sehr beständige, fuchsinrothe Farbe an. Brucin färbt unter den gleichen Bedingungen die Flüssigkeit madeirafarbig, Strychnin röthlichgelb; die übrigen bekannteren Alkaloide zeigen keine derartige Reaction. Diese Reaction wird auch hervorgerufen, wenn man die Lösung des Alkaloids in verdünnter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen chlorsauren Kaliums kocht. Platinchlorid wird von Aspidospermin, namentlich auf Zusatz von Salzsäure, leicht unter Bildung eines blauen Niederschlags zersetzt. Verreibt man sehr wenig Aspidospermin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und bringt alsdann einige Körnchen Bleisuperoxyd hinzu, so färbt sich bei weiterem Reiben die Säure erst braun, später geht die Farbe in Kirschroth über. Ist das Alkaloid nicht ganz rein, so beobachtet man eine violette Färbung.

Das Aspidospermin ist eine äusserst schwache Base; es neutralisirt nicht die Säuren und wird den betreffenden Salzen zum Theil durch Aether, Chloroform und andere Lösungsmittel entzogen.

Aspidospermatin: $C^{22}H^{28}N^2O^2$, ist mit den übrigen Quebrachoalkaloiden in der Mutterlauge von der Aspidospermindarstellung enthalten. Es bildet warzenförmige Krystallaggregate, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Es schmilzt bei 162° C. Es reagirt stark alkalisch und besitzt bitteren Geschmack. Gegen Ueberchlorsäure verhält es sich ebenso wie das Aspidospermin.

Aspidosamin: $C^{22}H^{28}N^2O^2$, ist eine farblose, am Licht gelb werdende, amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Masse, welche sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzol löst. Sehr schwer löst es sich in Petroleumäther, fast gar nicht in Wasser. Es schmilzt gegen 100° C. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Alkaloid mit bläulicher, Froehde's Reagens (s. S. 1261) mit blauer Farbe auf. Ein Körnchen Kaliumdichromat bewirkt in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure alsbald dunkelblaue Färbung. Ueberchlorsäure färbt sich damit beim Kochen fuchsinroth.

Hypoquebrachin: $C^{21}H^{26}N^2O^2$, bildet eine gelbliche, firnissartige, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Masse, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Es schmilzt gegen 80° C. Es ist eine sehr starke Pflanzenbase. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, allmälig färbt sich die Lösung violett. Ueberchlorsäure ruft beim Kochen eine fuchsinrothe Färbung hervor.

Quebrachin: $C^{21}H^{26}N^2O^3$, krystallisirt in zarten, farblosen, am Licht gelb werdenden, stark alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden Nadeln, welche

leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, wenig in Aether und Ligroin, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich sind. In Chloroform ist es leicht löslich. Es ist rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, nach einiger Zeit tritt jedoch Blaufärbung ein. Bringt man etwas Bleisuperoxyd, Molybdänsäure oder Kaliumdichromat zu der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, so tritt sehr bald eine prächtig blaue Färbung auf. Beim Erwärmen mit Ueberchlorsäurelösung tritt nur Gelbfärbung ein. Das Quebrachin schmilzt unter Zersetzung bei 214 bis 216° C. Die Salze des Quebrachins zeichnen sich von denen der übrigen Quebrachobasen durch die Fähigkeit aus, leicht zu krystallisiren.

Quebrachamin (?) krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden, alkalisch reagirenden, bei 142° C. schmelzenden Blättern, welche sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, sehr wenig in Wasser lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit bläulicher, allmälig nachdunkelnder Farbe, Molybdänsäure und Kaliumdichromat enthaltende Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. Beim Kochen mit Ueberchlorsäure tritt zunächst eine gelbe, allmälig gelblichroth werdende Färbung auf. Das Quebrachamin kommt nur in einzelnen Quebrachorinden vor.

2. Die rothe Quebrachorinde — *Cortex Quebracho colorado* — ist die Rinde von *Loxopterygium Lorentzii*, eines in dem nördlichen Theil der Argentinischen Republik heimischen Baums aus der Familie der Terebinthaceen. Diese Rinde enthält beträchtliche Mengen einer eigenthümlichen Gerbsäure, der Quebrachogerbsäure, jedoch nur sehr geringe Mengen von Alkaloiden, Loxopterygin etc.

Das Loxopterygin: $C^{26}H^{34}N^2O^2$ (?), bildet weisse, amorphe, stark alkalisch reagirende, bitter schmeckende, bei 87° C. schmelzende Flocken, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, wenig in kaltem Wasser lösen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blutrother, concentrirte Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die jedoch auf Zusatz von wenig Molybdänsäure erst in Violett, dann in Blau, auf Zusatz von Kaliumdichromat in Violett übergeht. Beim Kochen mit Ueberchlorsäure tritt eine braunrothe Färbung ein.

Mit den Quebrachobasen nahe verwandt sind die früher zu den Chinabasen gezählten Alkaloide Paytin und Paytamin, welche sich in der Rinde einer besonderen Aspidospermaspecies, der sogenannten weissen Chinarinde, finden.

Das Paytin: $C^{21}H^{24}N^2O + H^2O$, bildet schöne, farblose, bei 156° C. schmelzende, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Krystalle, welche wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Chloroform löslich sind. Mit verdünnten Säuren verbindet es sich zu salzartigen Verbindungen. Platinchlorid liefert in der Lösung des salzsauren Paytins einen dunkelgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit braunrother Farbe in Salzsäure löst; die Lösung nimmt jedoch bald eine blaue Farbe an, während sich gleichzeitig ein indigblauer Niederschlag abscheidet. Goldchlorid verursacht in der Lösung des salzsauren Paytins eine purpurrothe Fällung und Färbung, während Chlorkalklösung bei vorsichtigem Zusatz zunächst eine dunkelrothe, dann eine blaue Färbung hervorruft. Concentrirte Schwefelsäure löst das Paytin farblos auf, ebenso auch concentrirte Salpetersäure; letztere Lösung wird jedoch bald granatroth und endlich gelb gefärbt. Beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung tritt eine fuchsinrothe Färbung auf.

Das Paytamin: $C^{21}H^{24}N^2O$, welches neben dem Paytin als amorphe Masse vorkommt, entsteht aus dem Paytin durch moleculare Umlagerung. Es giebt dieselben Reactionen wie das Paytin.

Colchicaceenbasen.

Aus Pflanzen der Familie der Colchicaceen sind bis jetzt folgende Alkaloide isolirt worden: Colchicin, Veratrin, Veratridin, Sabadillin, Sabatrin, Jervin, Veratralbin, Pseudojervin, Protoveratrin, Protoveratridin und Rubijervin.

Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^{6}$ oder $C^{15}H^{9}(O.CH^{3})^{3}\begin{cases}NH.CO.CH^{3}\\CO.OCH^{3}\end{cases}$.

Das Colchicin ist zuerst von Pelletier und Caventou (im Jahre 1820) dargestellt und für identisch mit Veratrin gehalten worden; erst Geiger und Hesse wiesen im Jahre 1838 die Eigenthümlichkeit desselben nach. Seine Zusammensetzung suchte besonders Hübler ($C^{17}H^{19}NO^{5}$), später Hertel ($C^{17}H^{23}NO^{6}$) und in der jüngsten Zeit Zeisel ($C^{22}H^{25}NO^{6}$) zu ermitteln.

Das Colchicin findet sich in allen Theilen der Herbstzeitlose, *Colchicum autumnale*, und wie es scheint auch anderer Colchicumarten vor. Am reichlichsten ist es in dem reifen Samen (0,2 bis 0,4 Proc.) und in den Zwiebelknollen (0,08 bis 0,2 Proc.) enthalten, in geringerer Menge kommt es in den frischen Blüthen (0,01 bis 0,02 Proc.) und in den frischen Blättern (0,003 Proc.) vor.

Zur Darstellung des Colchicins extrahirt man die unzerkleinerten Samen wiederholt mit warmem Alkohol von 90 Proc. (am geeignetsten in einem Verdrängungsapparat), destillirt von den mit einander gemischten Auszügen den Alkohol ab und verdunstet den Rückstand bei mässiger Wärme zur Extractconsistenz. Der Verdunstungsrückstand wird hierauf zur Abscheidung des beigemengten fetten Oels stark mit Wasser verdünnt, die erzielte Lösung filtrirt und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen des Colchicins in Chloroform werden durch Abdestilliren von Chloroform befreit, der Rückstand bei mässiger Wärme ausgetrocknet, hierauf von Neuem in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit einander gemischten Chloroformlösungen werden bis auf ein kleines Volum abdestillirt, der dickliche Rückstand (etwa von der Consistenz des Olivenöls) noch warm mit kleinen Mengen absoluten Alkohols so lange versetzt, als sich die hierdurch ausgeschiedenen weisslichen Massen wieder lösen, und die Mischung dann längere Zeit unter 0^{0} abgekühlt. Das allmälig ausgeschiedene Chloroform-Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^{6} + 2CHCl^{3}$, ist hierauf abzusaugen, zu pressen, die restirenden gelben, nadelförmigen Krystalle in sehr wenig heissem Wasser zu suspendiren und durch eingeleitete Wasserdämpfe zu zerlegen. Die hierdurch gewonnene wässerige Colchicinlösung ist schliesslich im Vacuum einzutrocknen. Aus der Mutterlauge des Chloroform-Colchicins lassen sich durch Einengen und Wiederholen obiger Operationen weitere Krystallisationen von Chloroform-Colchicin gewinnen.

Auch die Fällbarkeit des Colchicins durch Gerbsäure ist zur Reinigung desselben verwendet worden; zu diesem Zweck schied man das Colchicin aus wässeriger Lösung durch fractionirte Fällung mit reiner Gerbsäurelösung ab, wobei die ersten und die letzten Antheile des Niederschlags als weniger rein gesondert wurden, zerlegte den gut ausgewaschenen Gerbsäureniederschlag mit geschlämmtem Bleioxyd und extrahirte endlich die Masse mit Alkohol.

Eigenschaften. Das Colchicin bildet eine gelblichweisse oder gelbe, gummiartige, amorphe Masse, welche nicht krystallisirt erhalten werden kann. Am Licht färbt sich das Colchicin dunkler. Dasselbe ist linksdrehend, besitzt sehr schwach alkalische Reaction und sehr schwach basische Eigenschaften.

Sein Geschmack ist ein anhaltend bitterer, seine Wirkung eine entschieden drastisch giftige. Es schmilzt bei 145° C.; beim Erkalten erstarrt es zu einer spröden, glasartigen Masse. In Wasser, Alkohol, Chloroform ist es leicht löslich, Aether und Benzol lösen nur wenig, Petroleumäther fast gar nichts davon auf. Die Lösungen des Colchicins sind mehr oder minder intensiv gelb gefärbt. Durch Zusatz starker Mineralsäuren nimmt die Gelbfärbung an Intensität zu.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Colchicin mit intensiv gelber Farbe. Concentrirte Salpetersäure (specif. Gewicht 1,4) färbt dasselbe intensiv violett, die Färbung geht jedoch bald in Rothbraun und schliesslich in Gelb über. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,5 ruft eine blauviolette bis indigblaue Färbung hervor. In verdünnter Salpetersäure (specif. Gewicht 1,18) löst es sich mit gelber Farbe auf, lässt man jedoch in diese, in einem Porcellanschälchen vertheilte gelbe Lösung vom Rand des Schälchens aus concentrirte Schwefelsäure fliessen, so beobachtet man um die Säure herum eine vorübergehende violette Färbung. Concentrirte Schwefelsäure, der eine Spur Salpetersäure zugesetzt ist, löst das Colchicin mit gelbgrüner Farbe, die dann durch Grün, Blaugrün, Blau, Violett und Weinroth in Gelb übergeht. Eisenchlorid bewirkt in neutraler oder in salzsaurer Lösung keine Veränderung, wird jedoch die Mischung einige Minuten gekocht, so tritt eine grüne bis schwarzgrüne Färbung ein. Chloroform, welches alsdann damit geschüttelt wird, nimmt je nach der Concentration bräunliche, rothe oder undurchsichtig dunkle Färbung an. Verdünnt man die allmälig rothbraun gewordene Lösung des Colchicins in concentrirter Salpetersäure mit Wasser und macht alsdann die gelbe Lösung mit Kalilauge alkalisch, so nimmt dieselbe eine schön orangegelbe bis orangerothe Färbung an. Chlorwasser verursacht in der wässerigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag, welcher sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Colchicin langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Abspaltung von Methylalkohol in Colchiceïn: $C^{21}H^{23}NO^6 + \frac{1}{2}H^2O$, verwandelt [1 Thl. Colchicin mit 60 Thln. einprocentiger Salzsäure (aus Säure von 1,15 specif. Gewicht bereitet) $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden gekocht]. Concentrirte Kalilauge verharzt das Colchicin, namentlich in der Wärme, vollständig. Durch Erwärmen mit sehr verdünnter Kalilauge wird, unter Abspaltung von Methylalkohol, Colchiceïn gebildet. Alkoholisches Ammoniak (5 Proc.) führt das Colchicin nach vierstündigem Erhitzen auf 100° C. in krystallisirbares Colchiceïnamid: $C^{15}H^9(OCH^3)^3 . (NH . CO . CH^3) . CO . NH^2$, über.

Das Colchiceïn: $C^{21}H^{23}NO^6 + \frac{1}{2}H^2O$ oder $C^{15}H^9(OCH^3)^3 . (NH . CO . CH^3) . CO . OH + \frac{1}{2}H^2O$, bildet farblose, glänzende Blättchen oder zu Warzen vereinigte Nadeln, welche weniger bitter schmecken als das Colchicin. Es löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser; in Alkohol und in Chloroform ist es leicht, in Aether und Benzol dagegen schwer löslich. Das Colchiceïn verliert sein Krystallwasser erst bei 140 bis 150° C. Wasserfrei schmilzt es bei 172° C., wasserhaltig bei 140° C. Es reagirt neutral, seine Lösungen sind linksdrehend. Mineralsäuren lösen es mit intensiv gelber Farbe. Das Colchiceïn besitzt schwach saure und schwach basische Eigenschaften. Gegen Agentien, namentlich gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, verhält sich das Colchiceïn dem Colchicin sehr ähnlich. Eisenchlorid bewirkt in neutraler wässeriger Lösung sofort grünbraune, in salzsaurer Lösung grüne bis schwarzgrüne Färbung.

Beim Behandeln mit Natriummethylat und Jodmethyl geht das Colchiceïn wieder in Colchicin (Methylcolchiceïn) über. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt,

liefert es 3 Mol. Jodmethyl. Durch Erhitzen mit der vierfachen Menge Salzsäure vom specif. Gewicht 1,15 auf dem Wasserbad werden unter Abspaltung von Essigsäure, bezüglich von Chlormethyl Trimethylcolchicinsäure: $C^{19}H^{21}NO^5 + 2H^2O$ (gelbe, mikroskopische Prismen), Dimethylcolchicinsäure: $C^{18}H^{19}NO^5 + 4\frac{1}{2}H^2O$ (gelbe, mikroskopische Prismen) und Colchicinsäure: $C^{16}H^{15}NO^5$ (braune Flocken) gebildet.

Das Chloroform-Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^6 + 2CHCl^3$ (s. oben), bildet schwach gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle, die beim Liegen an der Luft, in Folge Abgabe von Chloroform, undurchsichtig werden. Selbst bei 100° C. wird das Chloroform nur theilweise abgegeben. Beim Reiben oder Zerdrücken im Dunkeln lassen die Krystalle des Chloroform-Colchicins eine bläulichweisse Fluorescenz wahrnehmen. In kaltem Wasser ist das Chloroform-Colchicin nur wenig löslich, durch heisses Wasser wird es in seine Componenten zerlegt.

Prüfung. Die Reinheit des Colchicins ergiebt sich zunächst durch die Farbe (siehe oben), den Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Chloroform, sowie durch die Flüchtigkeit. 0,1 g mit 0,3 g chlorfreien Calciumcarbonats gemischt und nach Zusatz von wenig Wasser eingetrocknet und geglüht, hinterlasse einen Rückstand, der in Salpetersäure gelöst, mit Wasser bis zu 10 ccm verdünnt und filtrirt, Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur schwach opalisirend trübt: Chloroform-Colchicin.

Nachweis des Colchicins in toxicologischen Fällen. Für den forensisch-chemischen Nachweis des Colchicins ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe, abweichend von der überwiegenden Mehrzahl der Alkaloide, schon der sauren Lösung durch Schütteln mit Aether, besser noch mit Chloroform, nicht dagegen durch Benzol oder Petroleumäther entzogen wird. Die Reinigung des nach dem freiwilligen Verdunsten jener Lösungsmittel zurückbleibenden Colchicins kann leicht in der Weise bewirkt werden, dass man den Verdunstungsrückstand in Wasser löst, das Colchicin durch Gerbsäure fällt, den Niederschlag nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen durch feuchtes Bleioxyd zersetzt und die Masse alsdann mit Alkohol oder mit Aether oder Chloroform von Neuem extrahirt. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich besonders Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Wismuthjodid und Goldchlorid durch Empfindlichkeit aus; Platinchlorid, Pikrinsäure, Kalium-Cadmiumjodid und Kalium-Quecksilberjodid rufen erst in concentrirteren Colchicinlösungen Fällungen hervor. Besonders charakteristisch für das Colchicin ist sein Verhalten gegen Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 bis 1,5 (s. oben); die hierbei auftretende violettblaue Färbung zeigt sich besonders schön (noch bei $\frac{1}{5}$ mg), wenn man einen Tropfen Salpetersäure vom Rand eines Porcellanschälchens auf den darauf befindlichen Verdunstungsrückstand von gereinigtem Colchicin auffliessen lässt. Auch die Löslichkeit in Wasser und das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Eisenchlorid (s. oben) sind für das Colchicin charakteristisch.

Im normalen Bier ist ein Körper enthalten, welcher insofern eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Colchicin hat, als er dem zur Extractconsistenz eingedampften Bier unter den gleichen Bedingungen wie das Colchicin durch Aether etc. entzogen wird und seine Lösung auch durch Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Goldchlorid, Phosphomolybdänsäure und Quecksilberjodid-Jodkalium gefällt wird. Dieser alkaloidartige Stoff ist jedoch nicht giftig und liefert mit concentrirter Salpetersäure nur eine rosenrothe, dagegen keine violettblaue Färbung.

Auch in faulenden Leichentheilen einer 22 Monate alten Leiche ist ein gelb gefärbtes, in Wasser lösliches Ptomaïn aufgefunden worden, welches eine Aehnlichkeit mit Colchicin zeigte. Dasselbe konnte durch Aether, Chloroform, Benzol, Amylalkohol aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden (Colchicin geht hierbei nicht in Benzol über, wohl aber Colchiceïn). Durch concentrirte Schwefelsäure wurde jenes Ptomaïn gelb, durch Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 schmutzigroth, kaum violett und schliesslich carminroth gelöst. Mit Eisenchlorid lieferte es keine Colchicin- und Colchiceïnreactionen.

Zur Unterscheidung des Colchicins von den Ptomaïnen empfiehlt E. Barillot eine geringe Menge des gereinigten Colchicins mit 0,25 g Oxalsäure zu verreiben und diese Mischung mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem geschlossenen Röhrchen eine Stunde lang auf 120° C. im Oelbad zu erhitzen. Das gelbbraune, mit Wasser verdünnte Reactionsproduct färbt sich auf Zusatz von Alkali im Ueberschuss roth. Säuert man hierauf mit Essigsäure an und schüttelt mit Chloroform aus, so verbleibt beim Verdunsten des letzteren ein gelber harzartiger Rückstand, der durch Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 rothviolett gefärbt wird. Ptomaïne sollen eine ähnliche Reaction nicht liefern.

Alkaloide des Sabadillsamens.

Von den Alkaloiden, welche in dem Sabadillsamen enthalten sind, sind bis jetzt nur das krystallisirte Veratrin (Cevadin) und das damit isomere Veratridin (wasserlösliche Veratrin), aus deren innigem Gemisch das officinelle Veratrin besteht, näher studirt worden. Die Kenntniss der übrigen, in dem Sabadillsamen enthaltenen Basen, wie des Sabadillins und des Sabatrins, ist bisher eine sehr lückenhafte.

Officinelles Veratrin.

Geschichtliches. Das Veratrin ist im Jahre 1818 von Meissner im Sabadillsamen entdeckt worden. Unabhängig davon isolirten Pelletier und Caventou im darauf folgenden Jahr dasselbe Alkaloid, und zwar sowohl aus dem Sabadillsamen, als auch aus der weissen Nieswurz (?). Näher untersucht wurde das Veratrin besonders von Merck, Weigelin, Schmidt und Köppen, Wright und Luff, und von Bosetti.

Vorkommen. Das officinelle Veratrin, gewöhnlich schlechtweg „Veratrin“ genannt, findet sich in einer Menge von etwa 1 Proc. in dem Sabadillsamen, den Samen von *Sabadilla officinalis* s. *Veratrum officinale* s. *Asagraea officinalis*. Auch in den Rhizomen von *Veratrum album* und *V. viride* soll dieses Alkaloid vorhanden sein (?).

Darstellung. Zur Gewinnung des Veratrins dient der zerkleinerte, von den Hülsen befreite Sabadillsamen*). Zur Darstellung desselben kocht man die Sabadillsamen wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, colirt heiss die einzelnen Auszüge, dampft sie soweit ein, dass ihr Gewicht dem des angewendeten Samens entspricht, lässt alsdann absetzen, filtrirt und versetzt

*) Das Fett der Sabadillsamen setzt sich aus 50 Proc. Oelsäure, 36,3 Proc. Palmitinsäure, 4,12 Proc. Phytosterin vom Schmelzp. 148° C. und 9,55 Proc. Glycerin zusammen. Das ätherische Oel der Sabadillsamen enthält Methyl- und Aethyläther der Oxymyristinsäure und Veratrumsäure, Aldehyde der kohlenstoffärmeren Fettsäuren und hochsiedende Polyterpene (E. Opitz).

sie bei Siedehitze mit Ammoniak im Ueberschuss. Die abgeschiedene braune, harzartige Masse ist hierauf zu sammeln, mit heissem Wasser so lange auszuwaschen, bis das ablaufende Waschwasser ungefärbt erscheint, und alsdann zu trocknen. Zur Trennung des eigentlichen Veratrins von beigemengtem Harz etc. behandelt man das braune, trockene Rohveratrin so oft mit Aether, als noch etwas davon in Lösung geht, befreit sodann die Lösungen durch Destillation vollständig von Aether, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und fällt die filtrirte Lösung von Neuem in der Siedehitze durch überschüssiges Ammoniak. Zur weiteren Reinigung des als gelblichweisse, zusammengeballte Masse ausgeschiedenen Veratrins wird dasselbe mehrere Male mit Wasser ausgekocht, dann gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, von Neuem in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung in der Siedehitze abermals durch Ammoniak abgeschieden. Erscheint das auf diese Weise gewonnene Veratrin noch nicht vollkommen weiss, so löse man es nach dem Trocknen abermals in Aether und behandle es von Neuem in der oben angegebenen Weise.

Die Darstellung des Veratrins lässt sich auch vortheilhaft in der Weise bewirken, dass man die zerkleinerten Sabadillsamen nach Zusatz von etwas Calciumhydroxyd wiederholt mit Alkohol bei mässiger Wärme extrahirt, die erzielten Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, die erhaltene Lösung nach vollständiger Klärung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett und Harz trennt, letzteres durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit etwas Aether oder Petroleumäther vollständig daraus entfernt und endlich in der Siedehitze durch Ammoniak das Veratrin abscheidet. Das auf diese Weise gewonnene Veratrin ist alsdann, wie oben erörtert, durch Behandlung mit Aether etc. zu reinigen.

Bei der Abscheidung des Veratrins durch Ammoniak, besonders des zuvor genügend gereinigten, ist es vortheilhaft, die Fällung fractionirt vorzunehmen und hierbei die zunächst ausgeschiedene, gewöhnlich noch etwas gefärbte Base von der Hauptmenge derselben zu trennen.

Eigenschaften. Das reine officinelle Veratrin ist ein weisses, geruchloses, sehr giftig wirkendes, amorphes, nur unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. An kaltes und siedendes Wasser giebt dasselbe nur wenig ab, immerhin jedoch so viel, um dem Filtrat eine schwach alkalische Reaction und einen brennend scharfen Geschmack zu verleihen. Im frisch gefällten, fein vertheilten Zustand ist das Veratrin bei Weitem reichlicher in kaltem Wasser löslich, als nach dem Trocknen. Erwärmt man eine derartige kalt gesättigte Lösung gelinde, so tritt eine Trübung ein, die jedoch beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet, wird die Lösung aber längere Zeit auf 100° erhitzt, so scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher in der Kälte nicht wieder verschwindet. Auf diesem Verhalten des Veratrins beruht die Erscheinung, dass dasselbe durch Ammoniak etc. aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren nur bei Siedehitze, nicht dagegen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig abgeschieden wird. In Alkohol (1:4) und in Chloroform (1:2) ist das Veratrin leicht löslich, weniger leicht, jedoch auch vollständig in Aether (1:10), Amylalkohol und Benzol. Diese Lösungen reagiren stark alkalisch. Das Veratrin schmilzt bei 150 bis 155° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden, harzartigen Masse erstarrt.

Wird das Veratrin mit etwa der 100fachen Menge concentrirter Schwefelsäure verrieben, so färbt sich letztere zunächst gelb, allmälig geht die Färbung

in Orange, dann in Roth und endlich in ein intensives Kirschroth über. Die Lösung des Veratrins in concentrirter Schwefelsäure zeigt anfänglich eine grüngelbe Fluorescenz. Durch das Froehde'sche Reagens (s. S. 1261) werden die gleichen Farbenerscheinungen, nur etwas schneller, hervorgerufen wie durch concentrirte Schwefelsäure. Aehnlich wirkt auch Erdmann'sches Reagens (s. S. 1261). Bestreut man die in dünner Schicht in einem Porcellanschälchen ausgebreitete gelbe Lösung des Veratrins in concentrirter Schwefelsäure mit einer geringen Menge gepulverten Zuckers, so tritt allmälig eine grüne und zuletzt eine intensiv blaue Färbung auf, die etwa nach einer Stunde zu verblassen beginnt. Diese höchst charakteristische und empfindliche Reaction gelingt noch besser, wenn man das Alkaloid mit etwa der sechsfachen Menge Rohrzucker innig mischt und alsdann das Gemenge mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure verreibt (Weppen). Die anfänglich gelblich gefärbte Mischung nimmt nach einiger Zeit vom Rand her eine grasgrüne und endlich eine rein blaue Farbe an. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Veratrin nur gelb gefärbt. Erwärmt man dagegen eine geringe Menge desselben einige Zeit mit 1 bis 2 ccm rauchender Salzsäure, so erhält man eine schön kirschroth gefärbte, sich wochenlang unverändert haltende Lösung (noch mit 0,2 mg).

Fügt man zu 1 ccm reiner Schwefelsäure 3 bis 4 Tropfen einer wässerigen Furfurollösung (s. S. 852) und bringt 3 bis 5 Tropfen derartig mit einer Spur Veratrin in einem Porcellanschälchen zusammen, dass letzteres nur am Rand mit dem Reagens in Berührung kommt, so zieht sich von dem Veratrin aus alsbald ein dunkler Streifen durch die furfurolhaltige Schwefelsäure, welcher nach vorn zu dunkelgrün, am Ausgangspunkt blau und blauviolett erscheint. Mischt man hierauf die Flüssigkeit, so färbt sie sich dunkelgrün und nach einiger Zeit blau und violett (E. Laves).

Ueber das Verhalten des Veratrins bei der Vitali'schen Reaction siehe Atropin.

Das reine officinelle Veratrin besteht aus einem sehr innigen Gemisch, von dem Aeusseren nach amorpher Beschaffenheit, zweier isomerer Alkaloide der Formel $C^{32}H^{49}NO^{9}$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser so gut wie unlöslich — krystallisirtes Veratrin (Cevadin) —, das andere nicht krystallisirbar, dagegen in Wasser löslich ist — Veratridin (wasserlösliches Veratrin) —. Verhältnissmässig kleine Mengen des ersteren Alkaloids reichen hin, um das andere in Wasser unlöslich zu machen, andererseits genügen geringe Mengen des letzteren, um ersteres an der Krystallisation zu hindern. Daher gelingt es weder, die krystallisirbare Base durch directe Umkrystallisation des officinellen Veratrins aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel zu isoliren, noch das wasserlösliche Alkaloid durch einfaches Ausziehen mit Wasser daraus zu gewinnen.

Zur Darstellung von krystallisirtem Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^{9}$ (Cevadin), löst man das officinelle (in Aether vollkommen lösliche) Veratrin in einem Becherglas in starkem Alkohol auf, erwärmt die Lösung auf 60 bis 70° C., fügt unter Umrühren so viel warmen Wassers zu, bis sich in der Flüssigkeit eine dauernde Trübung zeigt, beseitigt letztere sodann durch Zusatz von wenig Alkohol wieder und lässt alsdann die Lösung bei 60 bis 70° C. langsam verdunsten. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich beträchtliche Mengen eines weissen Krystallmehls aus, welches man sammelt, absaugt, mit wenig verdünntem Alkohol nachwäscht und aus heissem Alkohol schliesslich umkrystallisirt. Die von dem Krystallmehl getrennte Flüssigkeit wird hierauf zur Erzielung einer weiteren Krystallabscheidung noch heiss mit etwas Alkohol bis zur vollkommenen Klärung versetzt und abermals langsam bei etwa 60 bis 70° C.

verdunstet. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation gelingt es, etwa $^1/_8$ vom angewendeten Veratrin in Krystalle zu verwandeln. Dampft man die Lösung des officinellen Veratrins in verdünntem Alkohol, nachdem keine Abscheidung von krystallisirter Base mehr stattfindet, bei 60 bis 70° C. soweit ein, bis ein Geruch nach Alkohol nicht mehr wahrzunehmen ist, so scheidet sich eine beträchtliche Menge einer harzartigen Masse aus, welche in ihrer Zusammensetzung der des angewendeten officinellen Veratrins entspricht, nur ist das Mengenverhältniss der darin enthaltenen Basen ein etwas anderes als in letzterem. Die über jenem harzartigen Product befindliche wässerige Flüssigkeit enthält das Veratridin (wasserlösliche Veratrin) in Lösung, und kann letzteres daraus durch rasches Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure gewonnen werden.

Das krystallisirte Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^9$ (Cevadin), bildet farblose, durchsichtige, concentrisch gruppirte, bei 205° C. schmelzende Nadeln, welche leicht in kochendem, schwerer in kaltem Alkohol löslich sind. Die anfänglich vollständig durchsichtigen Krystalle werden beim Aufbewahren trübe und undurchsichtig. In seinen Reactionen verhält sich das krystallisirte Veratrin ebenso wie das officinelle.

Die einfachen Salze des krystallisirten Veratrins sind nicht krystallisirbar. Sein Golddoppelsalz: $C^{32}H^{49}NO^9, HCl + AuCl^3$, scheidet sich aus heissem Alkohol in schön gelben, nadelförmigen Krystallen aus.

Durch Kochen mit einer gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd in verdünntem Alkohol wird das krystallisirte Veratrin in Angelicasäure: $C^5H^8O^2$, und in Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^9$ (Cevin), gespalten:

$$C^{32}H^{49}NO^9 + 2H^2O = C^5H^8O^2 + C^{27}H^{45}NO^9.$$

Bei der trocknen Destillation liefert das krystallisirte Veratrin, neben anderen Producten, Methyl-Crotonsäure und β-Picolin. Letztere Base entsteht auch bei der Destillation des Veratrins mit Aetzkalk.

Das Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^9$, bildet eine amorphe, gelblichweisse, bei 182 bis 185° C. schmelzende, alkalisch reagirende Masse, deren Staub nicht zum Niesen reizt. In Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Gegen concentrirte Schwefelsäure, Froehde's Reagens und concentrirte Salzsäure verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin, dagegen liefert es mit Zucker und Schwefelsäure nur eine röthlichbraune Färbung.

Das Veratridin: $C^{32}H^{49}NO^9$ (wasserlösliche Veratrin), bildet eine amorphe, gelblichweisse, bei 150 bis 155° C. schmelzende Masse, welche sich in etwa 33 Thln. Wasser löst, in Aether aber schwer löslich ist. Der Staub desselben reizt stark zum Niesen. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und gegen Froehde'sches Reagens verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin, mit Schwefelsäure und Zucker liefert es jedoch nur eine röthlichbraune Färbung. Bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung auf 100° C. geht das Veratridin in veratrumsaures Veratroin: $C^{55}H^{92}N^2O^{16}, C^9H^{10}O^4 + 2H^2O$, über:

$$2C^{32}H^{49}NO^9 + 4H^2O = [C^{55}H^{92}N^2O^{16}, C^9H^{10}O^4 + 2H^2O].$$

Das Veratroin: $C^{55}H^{92}N^2O^{16}$, ist eine gelblichweisse, bei 143 bis 148° C. schmelzende, amorphe Masse, deren Staub heftig zum Niesen und Husten reizt. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und gegen Froehde'sches

Reagens verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin; auch mit Zucker und Schwefelsäure ruft es ebenso wie jenes eine Blaufärbung hervor.

Das officinelle Veratrin löst sich leicht in verdünnten Säuren auf; letztere werden hierbei vollständig neutralisirt unter Bildung von Salzen, welche jedoch ebenso wenig krystallisirbar sind, wie die des krystallisirten Veratrins (Cevadins). Beim Verdunsten ihrer Lösungen bleiben sie als durchscheinende, harzartige, in Wasser leicht lösliche, bitter und zugleich scharf schmeckende Massen zurück.

Das schwefelsaure Veratrin: $(C^{32}H^{49}NO^{9})^{2}H^{2}SO^{4}$, und das salzsaure Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^{9}$, HCl, bereitet durch Neutralisation von verdünnter Schwefelsäure, bezüglich Salzsäure mit gepulvertem, officinellem Veratrin und Verdunstenlassen der Lösungen über Schwefelsäure, bilden amorphe, leicht zerreibliche Massen, welche wegen ihrer Löslichkeit in Wasser eine Anwendung in der Thierarzneikunde finden.

Das officinelle Veratrin findet als äusserliches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Veratrins ergiebt sich durch die rein weisse Farbe desselben, sowie durch seine vollkommene Löslichkeit in Alkohol (1 : 4), Aether (1 : 10), Chloroform (1 : 2) und in verdünnten Säuren. An kochendes Wasser gebe es nur sehr wenig ab. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrenne es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Seine alkoholische Lösung werde durch Platinchlorid nicht gefällt.

Bei dem Nachweis des Veratrins in toxikologischen Fällen handelt es sich nur um die Constatirung der An- oder Abwesenheit des officinellen Alkaloids. Es ist hierbei zu beachten, dass das Veratrin auch aus schwach sauren Lösungen von Aether und Benzol in sehr geringer, von Amylalkohol und Chloroform sogar in beachtenswerther Menge aufgenommen wird. Die wässerige Lösung des Veratrins in schwefelsäurehaltigem Wasser (0,5 ccm) wird in einer Verdünnung von 1 : 5000 noch durch Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium sehr deutlich, durch Phosphowolframsäure und Wismuthjodid-Jodkalium nur schwach getrübt. Goldchlorid und Pikrinsäure zeigen unter den gleichen Bedingungen nur noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 das Veratrin an. Zur speciellen Charakterisirung des Veratrins dient sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, Froehde'sches Reagens und gegen Schwefelsäure und Zucker (siehe oben).

Die von Couerbe und von Wright und Luff als *Veratrin* bezeichnete amorphe Base des Sabadillsamens ($C^{37}H^{53}NO^{11}$ [?]), welche ein krystallisirbares Sulfat und Hydrochlorid liefern und bei dem Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Veratrumsäure und eine neue Base, das Verin: $C^{28}H^{45}NO^{8}$, gespalten werden soll, ist vielleicht identisch mit dem im Vorstehenden beschriebenen Veratridin (wasserlöslichem Veratrin).

Sabadillin: $C^{21}H^{35}NO^{7}$ (?), ist nach Weigelin neben dem krystallisirten Veratrin und dem Veratridin in dem Sabadillsamen enthalten. Da dieses Alkaloid in Aether kaum löslich ist, so bleibt es bei der Behandlung des Rohveratrins mit diesem Lösungsmittel (s. S. 1303) ungelöst zurück und kann aus dem Rückstand durch Umkrystallisation aus siedendem Benzol im reinen Zustand isolirt werden. Das Sabadillin scheidet sich aus Benzol in farblosen, nadel- oder tafelförmigen, bei 200° C. schmelzenden Krystallen aus, welche sich in 150 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, in Spuren aber nur in Aether lösen. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und Froehde'sches Reagens verhält sich das Sabadillin ebenso wie

das officinelle Veratrin, dagegen liefert es mit Schwefelsäure und Zucker keine Grün- oder Blaufärbung, sondern nur Roth- und Rothviolettfärbung. Mit dem Sabadillin zeigt das von Wright und Luff als amorphe Base des Sabadillsamens beschriebene Cevadillin: $C^{34}H^{53}NO^{8}$ (?), eine gewisse Aehnlichkeit.

Sabatrin: $C^{26}H^{45}NO^{9}$ (?), welches nach Weigelin ebenfalls in dem Sabadillsamen enthalten ist, unterscheidet sich von dem officinellen Veratrin durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser (1 : 40), von dem Sabadillin durch seine Löslichkeit in Aether. Bei der Darstellung des officinellen Veratrins verbleibt es in den ammoniakalischen Mutterlaugen (s. S. 1303). Das Sabatrin bildet eine mehr oder minder gefärbte, harzartige Masse, welche in Chloroform, Benzol, Alkohol, Amylalkohol und Petroleumäther löslich ist. Gegen Agentien verhält es sich wie das Sabadillin.

In jüngster Zeit sind von E. Merck zwei weitere Alkaloide des Sabadillsamens, das Sabadin und das Sabadinin beschrieben. In welcher Beziehung dieselben zu den bisher bekannt gewordenen Alkaloiden des Sabadillsamens stehen, lässt sich vorläufig nicht sagen.

Sabadin: $C^{29}H^{51}NO^{8}$, wird am zweckmässigsten aus seinem schwer löslichen Nitrat durch Sodalösung und darauffolgendes Ausschütteln mit Aether gewonnen. Es ist für dasselbe, ebenso wie für das Sabadinin charakteristisch, dass es aus der Lösung seiner Salze durch Aetzalkalien, Ammoniak und Alkalicarbonate in der Kälte nicht gefällt wird, sondern erst beim Erwärmen. Das Sabadin krystallisirt aus Aether in kurzen Nadeln, aus Alkohol in porcellanartigen Krusten, die bei 239° C. schmelzen. Im krystallisirten Zustand ist es in Wasser und in Aether wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, grünlich fluorescirender Farbe, die allmälig in Blutroth und Violett übergeht. Der Staub des Sabadins reizt zum Niesen. Das Hydrochlorid, Hydrobromid, Nitrat und Golddoppelsalz des Sabadins sind krystallisirbar.

Sabadinin: $C^{27}H^{45}NO^{8}$, wird aus seinem Sulfat, ähnlich wie das Sabadin, gewonnen. Es ist in Aether schwer löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen, zu Haufen gruppirten Nadeln, die Aehnlichkeit mit Schimmelpilzcolonien zeigen. Es beginnt gegen 160° C. zusammenzusintern, um sich bei höherer Temperatur allmälig zu zersetzen. In Wasser ist das Sabadinin ziemlich leicht löslich, ebenso in Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Es reizt nicht zum Niesen. Das Hydrochlorid, Sulfat und Golddoppelsalz sind krystallisirbar.

Alkaloide der Nieswurzel.

Die Rhizome der verschiedenen Nieswurzelarten enthalten ebenfalls eine Anzahl von Alkaloiden, von denen bisher das Jervin, das Veratralbin, das Protoveratrin, das Protoveratridin, das Pseudojervin und das Rubijervin isolirt worden sind.

Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3} + 2H^{2}O$, ist neben anderen Alkaloiden in den Rhizomen von *Veratrum album* (0,13 Proc.), *V. viride* (0,02 Proc.) und *V. Lobelianum* enthalten. Zur Darstellung des Jervins etc. extrahirt man die zerkleinerten Rhizome von *Veratrum album* mit Alkohol, der mit Weinsäure angesäuert ist, befreit den erhaltenen Auszug durch Destillation von Alkohol und durch Zusatz von Wasser von beigemengtem Harz, und unterwirft alsdann die filtrirte Lösung mit Sodalösung einer fractionirten Fällung. Die Fraction I

enthält im Wesentlichen Pseudojervin: $C^{29}H^{43}NO^{7}$, die Fraction II und III ein Gemenge von Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3}$, und Rubijervin: $C^{26}H^{43}NO^{2}$, und Fraction IV fast nur das amorphe, wohl kaum einheitliche Veratralbin: $C^{28}H^{43}NO^{5}$. Zur Isolirung des Jervins krystallisirt man die Fractionen II, bezüglich III zunächst wiederholt aus siedendem Aether um, führt alsdann die Base in das schwer lösliche Sulfat über — Rubijervinsulfat bleibt in den Mutterlaugen — und scheidet hieraus schliesslich die freie Base durch Kochen mit Natriumcarbonat und Alkohol ab.

Das Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3}$, bildet lockere, weisse, bei 238° C. schmelzende, 2 Mol. Wasser enthaltende Krystalle, welche kaum in Wasser, schwer in Aether und in Benzol, leicht in Chloroform und in siedendem Alkohol löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe zunächst gelb, allmälig braun und schliesslich grünlichbraun; auf Zusatz von Rohrzucker tritt eine Blaufärbung ein. Von den Salzen des Jervins sind das essigsaure und phosphorsaure in Wasser leicht löslich, das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure dagegen schwer löslich. Das Golddoppelsalz: $C^{26}H^{37}NO^{3}, HCl + AuCl^{3}$, ist nur krystallinisch.

Das Rubijervin: $C^{26}H^{43}NO^{2}$, bildet farblose, bei 240 bis 246° C. schmelzende, wasserfreie Krystalle. Sein Sulfat ist in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst die freie Base mit gelber, allmälig in Orangegelb und schliesslich in Braunroth übergehender Farbe. Beim Erwärmen der Lösung in Phosphorsäure auf dem Wasserbad tritt Violettfärbung auf.

Das Pseudojervin: $C^{29}H^{43}NO^{7}$, ist von den krystallisirbaren Basen des *Veratrum album* in Aether am schwersten löslich. Aus Alkohol, in dem es ebenfalls sehr schwer löslich ist, krystallisirt es in dünnen, sechsseitigen Tafeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe. Es schmilzt bei 299° C. Sein Sulfat ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Das Protoveratrin: $C^{32}H^{51}NO^{11}$, ist die giftigste der Veratrumbasen. Zur Darstellung dieses Alkaloids wird das Rhizompulver zunächst mit Petroleumäther entfettet und dann mit Alkohol von 80 Proc. erschöpft. Das von Alkohol befreite Extract wird hierauf mit essigsäurehaltigem Wasser extrahirt, aus der Lösung Jervin und Rubijervin mit fester Metaphosphorsäure gefällt, das Filtrat hiervon mit Ammoniak alkalisch gemacht und sofort mit Aether ausgeschüttelt Beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich schon das Protoveratrin krystallinisch aus und kann dann durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt werden. Kleine, glänzende, monokline, bei 245 bis 250° C. unter Schwärzung schmelzende Krystalle, die in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner, allmälig in Blau und schliesslich in Violett übergehender Farbe.

Protoveratridin: $C^{26}H^{45}NO^{8}$, ist vielleicht nur ein Spaltungsproduct des Protoveratrins. Dasselbe wird gewonnen, indem man ein Gemisch aus 10 Thln. Rhizompulver, 3 Thln. Barythydrat und 5 Thln. Wasser wiederholt mit Aether ausschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers scheidet sich allmälig ein krystallinisches Gemisch von viel Jervin und wenig Protoveratridin aus, das leicht durch heissen absoluten Alkohol, worin das Protoveratridin fast unlöslich ist, getrennt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Chloroform resultirt das Protoveratridin in Form von farblosen, vierseitigen Blättchen, die bei 265° C. schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit violetter, dann kirschrother Farbe.

Das Rhizom von *Veratrum viride* enthält dieselben Alkaloide, wie das von *V. album*, jedoch in geringerer Menge. In beiden Veratrumarten sollen sich auch geringe Mengen von Veratrin (?) und von einer meist amorphen Base, Veratroidin (?), vorfinden.

Aconitumbasen.

Die wirksamen Bestandtheile der verschiedenen Aconitumarten bestehen aus Gemischen mehrerer Alkaloide, deren Natur und Mengenverhältnisse sowohl von der Art der betreffenden Pflanze, als auch von den Wachsthumsverhältnissen derselben wesentlich beeinflusst werden. Die chemische Kenntniss der Aconitumbasen lässt zur Zeit (September 1895) noch Vieles zu wünschen übrig.

1. Alkaloide aus *Aconitum Napellus*.

Die Hauptmenge der Basen, welche in den Knollen von *Aconitum Napellus* enthalten ist, bildet ein krystallisirbares Alkaloid, das Aconitin, dem vielleicht geringe und zwar wechselnde Mengen von krystallisirbarem Pseudoaconitin und von amorphen Basen beigemischt sind. Die als Pikroaconitin bezeichnete Aconitumbase besteht aus Benzoylaconin (Isoaconitin), das als Napellin bezeichnete amorphe Alkaloid, welches neben Pikroaconitin in den Knollen von *Aconitum Napellus* und von anderen Aconitumarten enthalten sein soll, vielleicht nur aus einem Gemisch von Aconitin mit Benzoylaconin, Aconin und anderen Zersetzungsproducten der eigentlichen Aconitumbasen. Nach Mandelin enthalten die Knollen von *Aconitum Napellus* kein Pseudoaconitin, sondern nur Aconitin und amorphe Basen.

Aconitin.

Geschichtliches. Das Aconitin ist im unreinen Zustand zuerst von Geiger und Hesse im Jahre 1833 aus dem Kraut von *Aconitum Napellus* dargestellt. Im krystallisirten Zustand bereiteten dasselbe Groves (1862) und später Duquesnel (1871). In chemischer Reinheit ist es erst (1876) von Wright und Luff isolirt und durch die Formel $C^{33}H^{43}NO^{12}$ charakterisirt worden. Nach Jürgens kommt dem Aconitin die Formel $C^{33}H^{47}NO^{12}$ zu, nach Dunstan dagegen $C^{33}H^{45}NO^{12}$ und endlich nach Freund $C^{34}H^{47}NO^{11}$. Welche von diesen Formeln die richtige ist, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben.

Vorkommen. Das Aconitin findet sich gebunden an Aconitsäure, neben anderen Basen (siehe oben), besonders in dem Kraut und in den Knollen (0,36 Proc.*) von *Aconitum Napellus*. In geringerer Menge soll dasselbe auch in den Knollen von *Aconitum ferox*, *A. Stoerkeanum*, *A. variegatum*, *A. Anthora*, *A. paniculatum*, *A. Lycoctonum* und verwandten Aconitumarten vorkommen (?).

Darstellung. Behufs Gewinnung von reinem Aconitin extrahirt man fein gepulverte Aconitknollen bei mässiger Wärme zwei- bis dreimal mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., welcher mit Weinsäure angesäuert ist, befreit alsdann die mit einander gemischten Auszüge, nach der Filtration, bei gelindester Wärme,

*) Die älteren Ausbeuteangaben „getrocknete Blätter, je nach dem Stadium der Entwickelung: 0,2 bis 1,1 Proc.; trockene Knollen: 1,0 bis 1,5 Proc.; trockene Samen: 0,5 Proc.“ beziehen sich auf die Menge der Gesammtalkaloide, bezüglich auf unreines Aconitin.

durch Destillation (am besten im Vacuum) von Alkohol und fügt hierauf zu dem Destillationsrückstand so viel Wasser hinzu, als erforderlich ist, um das beigemengte Harz und Fett vollständig abzuscheiden. Nachdem sich die saure Flüssigkeit durch mehrtägiges Stehen geklärt hat, wird dieselbe filtrirt und hierauf mit Petroleumäther so oft ausgeschüttelt, als letzterer sich durch Aufnahme von Harz etc. noch gelb färbt. Aus der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit scheidet man alsdann durch Zusatz von Natriumcarbonat das Aconitin ab, sammelt dasselbe, wäscht es aus und löst es in Aether auf. Zur weiteren Reinigung entzieht man hierauf der ätherischen Lösung das Alkaloid durch Schütteln mit sehr verdünnter wässeriger Weinsäurelösung, scheidet es aus letzterer wieder durch Natriumcarbonat ab, löst es von Neuem in Aether und überlässt die ätherische Lösung endlich durch freiwillige Verdunstung der Krystallisation. Die hierbei sich ausscheidenden Krystalle sind jedoch noch kein reines Aconitin; es haftet denselben immer noch eine geringe Menge von amorphen Beimengungen an, die auch durch wiederholte Umkrystallisation aus Aether nicht zu entfernen sind. Die vollständige Reinigung gelingt am besten, wenn man die annähernd durch Umkrystallisation aus Aether gereinigte Base in ein Salz, vielleicht das bromwasserstoffsaure, überführt, dieses durch Umkrystallisation reinigt und endlich daraus die freie Base von Neuem wieder abscheidet.

Eigenschaften. Das reine Aconitin bildet farblose, tafelförmige, bei 184° C. (nach Ehrenberg und Purfürst bei 194° C., nach Freund bei 197 bis 198° C.) schmelzende, rhombische Krystalle, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroleumäther sind.

Das reine Aconitin löst sich nach Dragendorff in 64 Thln. absoluten und in 40 Thln. officinellen Aethers, in 37 Thln. absoluten Alkohols, 24 Thln. Alkohol von 90 Proc., 726 Thln. Wasser, 2806 Thln. Petroleumäther und 5,5 Thln. Benzol.

Die Auflösungen zeigen alkalische Reaction und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die wässerige Lösung des Aconitins zeigt einen äusserst scharfen, anhaltend brennenden, jedoch nicht bitteren Geschmack. Der intensiv bittere Geschmack, welchen das Aconitin im nicht ganz reinen Zustand zeigt, wird durch eine Beimengung von amorphem, als Picroaconitin bezeichnetem Alkaloid (vergl. oben) bedingt. Das Aconitin wirkt im hohen Maasse giftig. — Herzstillstand, Hemmung der Blutcirculation und Lähmung der Nervenendigungen hervorrufend —. Obschon das Aconitin erst bei 184° C. schmilzt, so erweicht es doch bereits, wenn es mit einer zu seiner Lösung ungenügenden Menge Wasser gekocht wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das reine Aconitin ohne Färbung auf; ebenso verhält sich concentrirte Salpetersäure. Wird die reine Base vorsichtig mit officineller Phosphorsäure eingedampft, so tritt entweder keine oder doch nur eine äusserst schwache röthliche Färbung auf (vergl. deutsches Aconitin). Durch Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismuthjodid, Gerbsäure und Goldchlorid wird das Aconitin noch in sehr starker Verdünnung angezeigt, wogegen Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure erst in concentrirten Lösungen Fällungen verursachen.

Ueber die Verschiedenheiten in dem Verhalten von Aconitin und Pseudoaconitin gegen Aetzkali etc., sowie gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge, siehe Pseudoaconitin und englisches Aconitin.

Wird das Aconitin mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten (nach Freund) das benzoësaure Salz des Benzoyl-

Aconins: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, $C^7H^6O^2$, in farblosen, bei 202 bis 203° C. schmelzenden Krystallen ab, indem das Aconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$, hierbei zunächst in Essigsäure und Benzoyl-Aconin: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, und letzteres alsdann weiter in Benzoësäure und **Aconin:** $C^{25}H^{41}NO^9$, zerfällt:

$$C^{34}H^{47}NO^{11} + H^2O = CH^3{-}CO.OH + C^{32}H^{45}NO^{10}$$
$$C^{32}H^{45}NO^{10} + H^2O = C^6H^5{-}CO.OH + C^{25}H^{41}NO^9.$$

Die gleiche Spaltung wird auch durch alkoholische Kalilauge bewirkt. Das Aconitin würde hiernach als Acetyl-Benzoyl-Aconin anzusehen sein.

Das **Benzoyl-Aconin:** $C^{32}H^{45}NO^{10}$, **Picroaconitin, Isoaconitin,** bildet eine amorphe, intensiv bitter schmeckende Base, deren Benzoat, Hydrochlorid, Hydrobromid und Hydrojodid krystallisirbar sind.

Das **Aconin:** $C^{26}H^{39}NO^{11}$ nach **Wright**, $C^{25}H^{41}NO^9$ nach **Freund**, $C^{26}H^{41}NO^{11}$ nach **Dunstan**, ist eine amorphe, bei 130° C. schmelzende, bitter schmeckende Base, welche leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht dagegen in Aether löslich ist. Sein Hydrochlorid ist leicht krystallisirbar. Es reducirt Gold- und Silbersalze, sowie alkalische Kupferlösung, letztere jedoch erst beim Erwärmen. Wird die salzsaure Lösung des Aconins auf 140° C. erhitzt, so wird auch aus dieser Base 1 Mol. H^2O abgespalten und amorphes **Apoaconin:** $C^{26}H^{37}NO^{10}$, gebildet (**Wright**).

Verdünnte Mineralsäuren, auch concentrirte Weinsäurelösung spalten schon in der Kälte 1 Mol. Wasser aus dem Aconitin ab und erzeugen hierdurch **Apoaconitin:** $C^{33}H^{41}NO^{11}$ (**Wright**), welches aus Aether krystallisirt erhalten werden kann und bei 185 bis 186° C. schmilzt. Es bildet ein krystallisirbares Nitrat und Hydrobromid.

Durch Erhitzen mit Essigsäure- und mit Benzoësäureanhydrid wird das Aconitin unter Abspaltung von 1 Mol. H^2O in **Acetylapoaconitin:** $C^{33}H^{40}(C^2H^3O)NO^{11}$, bezüglich in **Benzoylapoaconitin:** $C^{33}H^{40}(C^7H^5O)NO^{11}$, übergeführt (**Wright**).

Von den Salzen des Aconitins ist das chlorwasserstoffsaure: $\overline{A}$co., HCl + $3H^2O$, das bromwasserstoffsaure: $\overline{A}$co., HBr + $2^1/_2 H^2O$, das jodwasserstoffsaure: $\overline{A}$co., HJ + $3^1/_2 H^2O$, und das salpetersaure: $\overline{A}$co., HNO^3, krystallisirbar [$\overline{A}$co. = Aconitin]. Das Gleiche gilt von dem Phosphat, Sulfat und Salicylat. Das Golddoppelsalz ist amorph.

Zur **Bestimmung des Alkaloidgehalts** im *Extractum Aconiti* verfährt man, unter Anwendung von 2 g, wie bei dem *Extractum Strychni* (s. S. 1284, I). Der Alkaloidgehalt der *Tubera Aconiti* und der *Folia Aconiti* ist wie der der *Semen Strychni*, der Alkaloidgehalt der *Tinctura Aconiti* wie der der *Tinctura Strychni* zu ermitteln (s. dort). Bei allen diesen Bestimmungen verdient die maassanalytische, unter Anwendung von Jodeosin als Indicator, den Vorzug. Die Berechnung der gefundenen Alkaloide pflegt auf Aconitin zu geschehen, obschon in den Aconitknollen und noch mehr in den daraus dargestellten Präparaten auch noch andere Basen, die zum Theil Zersetzungsproducte des Aconitins sind, enthalten sind. Bei Annahme der **Dunstan**'schen Aconitinformel entspricht 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure 0,00647 g Aconitin, unter Benutzung der **Freund**'schen Formel 0,00645 g. Gutes *Extractum Aconiti* enthält unter diesen Voraussetzungen 3 bis 3,5 Proc. Alkaloide.

Ueber das **Pikroaconitin**, welches neben Aconitin in den Knollen von *Aconitum Napellus* in wechselnden Mengen vorhanden sein soll, siehe oben. Ueber das **Pseudoaconitin** und das **Napellin**, welche ebenfalls in den

Knollen von *Aconitum Napellus*, wenn auch nur in geringer Menge, vorkommen sollen, siehe unten.

Deutsches Aconitin, *Aconitum germanicum*. Das früher (zum Theil auch jetzt noch) im Handel befindliche, sogenannte deutsche Aconitin, welches aus den Knollen von *Aconitum Napellus* gewöhnlich in der im Nachstehenden erörterten Weise dargestellt wurde, bestand aus einem wechselnden Gemisch sämmtlicher in jenen Knollen enthaltener Basen, besonders dem Aconitin und dessen Zersetzungsproducten, dem Apoaconitin und dem Aconin. Ob in dem deutschen Aconitin auch Pseudoaconitin und dessen Zersetzungsproducte vorkommen, ist zweifelhaft (vergl. S. 1309). Apoaconitin und Aconin werden bei der Gewinnung des deutschen Aconitins in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Aconitumbasen stets in geringerer oder grösserer Menge gebildet. Die Wirksamkeit dieses Präparats muss naturgemäss eine sehr schwankende und unzuverlässige sein; sie hängt ab von der Menge reinen, unzersetzten Aconitins, welche in demselben enthalten ist.

Darstellung. Zur Gewinnung des deutschen Aconitins extrahirte man gepulverte Aconitknollen bei mässiger Wärme wiederholt mit Alkohol, destillirte letzteren hierauf von den gemischten und filtrirten Auszügen im Wasserbad ab, verdünnte den Destillationsrückstand, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, mit Wasser und filtrirte das ausgeschiedene Harz und Fett von der geklärten Flüssigkeit ab. Nach Entfernung der letzten Antheile von Harz etc. durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether oder Petroleumäther schied man aus letzterer die Basen durch Zusatz von Natriumcarbonat ab, sammelte dieselben nach 24stündigem Stehen, wusch sie mit wenig Wasser aus und extrahirte die Masse nach dem Trocknen wiederholt mit Aether. Die auf diese Weise gewonnenen ätherischen Lösungen wurden alsdann durch Destillation von Aether befreit, der Rückstand mit Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert war, aufgenommen und die erzielte Lösung mit reiner Thierkohle entfärbt. Die filtrirte und eventuell durch Eindampfen etwas concentrirte Lösung der schwefelsauren Salze der Aconitumbasen wurde schliesslich durch verdünntes Ammoniak fractionirt gefällt. Hierbei wurden die ersten, gewöhnlich etwas gefärbt erscheinenden Antheile des entstehenden Niederschlags gesondert, und wurde erst dann mit dem Ammoniakzusatz weiter so lange fortgefahren, bis ein Ueberschuss desselben sich durch den Geruch kenntlich machte. Der hierdurch entstandene weisse Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich bei niedriger Temperatur getrocknet. In Anbetracht der leichten Zersetzbarkeit der Aconitumbasen ist bei der Darstellung derselben überhaupt die Anwendung hoher Temperaturen, starker Mineralsäuren und ätzender Alkalien möglichst zu vermeiden.

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben dargestellte, sogenannte deutsche Aconitin bildet ein weisses oder gelblichweisses, geruchloses, amorphes, luftbeständiges, alkalisch reagirendes Pulver von bitterem, hintennach scharfem, im Schlund kratzendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich; in heissem Wasser backt es zu einer weichen, harzartigen Masse zusammen, die sich allmälig in einer grösseren Menge auflöst. Von Wasser, Alkohol, Aether und von anderen Lösungsmitteln wird das sogenannte deutsche Aconitin leichter gelöst als das englische. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf, allmälig (in zwei bis drei Stunden) geht die Färbung in Gelbroth und endlich durch Rothbraun und

Braun in Violettroth über. Dampft man das deutsche Aconitin mit 1 bis 2 ccm officineller Phosphorsäure im Wasserbad oder unter stetem Umrühren auf einer sehr kleinen Flamme in einem Porcellanschälchen ein, so tritt bei einer gewissen Concentration eine mehr oder minder intensive Violettfärbung auf (vergl. Delphinin und Digitalin). Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich dem krystallisirten Aconitin sehr ähnlich.

Bei dem Nachweis des deutschen Aconitins in toxikologischen Fällen ist neben dem Verhalten gegen Phosphorsäure, in Ermangelung von empfindlichen und charakteristischen Reactionen, die physiologische Wirkung desselben ins Auge zu fassen. Auch bei der Abscheidung des Aconitins ist die Anwendung hoher Temperaturen, starker Mineralsäuren und ätzender Alkalien möglichst zu vermeiden.

Das **französische Aconitin** oder das Aconitin von Hottot und Liégeois stimmt in seinem chemischen und physikalischen Verhalten, sowie im Wesentlichen auch in seiner physiologischen Wirkung mit gutem deutschen Aconitin überein. Die Bereitungsweise dieses Präparats entspricht im Allgemeinen der im Vorstehenden für deutsches Aconitin angegebenen und unterscheidet sich davon nur dadurch, dass die Basen vor der fractionirten Fällung mit Ammoniak noch insofern einer Reinigung unterworfen werden, als sie aus der schwefelsauren Flüssigkeit durch ein Alkali ausgefällt und nochmals in Aether gelöst werden.

Das Aconitin von Duquesnel oder das *Aconitine pure* oder *A. cristallisé* kommt bezüglich seiner Reinheit und Wirksamkeit von den Aconitinen des Handels der reinen, krystallisirten Base am nächsten. Seine Darstellungsweise entspricht im Wesentlichen der des krystallisirten Aconitins (s. S. 1309).

Das deutsche Aconitin und das französische Aconitin (Aconitin von Hottot und Liégeois, sowie von Duquesnel) finden gegenwärtig nur noch eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Prüfung und namentlich Werthschätzung und Identificirung der verschiedenen Aconitine des Handels, welche mit einiger Sicherheit nur durch die physiologische Wirkung bewirkt werden kann, ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Das deutsche Aconitin kennzeichnet sich durch die im Vorstehenden angegebenen Eigenschaften. Von dem englischen Aconitin (aus *Aconitum ferox*) unterscheidet es sich besonders durch sein Verhalten gegen Kalihydrat, sowie gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge (s. dort), durch die schwierigere Krystallisirbarkeit und vielleicht auch durch das Verhalten in kochendem Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Aether und Chloroform sind kaum geeignet, um Aconitin aus *Aconitum Napellus* und aus *A. ferox* von einander zu unterscheiden (s. dort).

Für arzneiliche Zwecke sollte entweder nur chemisch reines, krystallisirtes Aconitin, oder chemisch reines, krystallisirtes Pseudoaconitin angewendet werden, deren Reinheit sich schon durch die äussere Form und deren Identität sich meist durch den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen rauchende Salpetersäure und Kalilauge (siehe Pseudoaconitin) feststellen lassen wird. Wenn die Aconitumbasen überhaupt einen ständigen Platz im Arzneischatz finden sollen, so ist es geboten, nur chemische Individuen zur Anwendung zu bringen und nicht wechselnde Gemenge von zum Theil unbekannter Zusammensetzung, wie solche unter der Bezeichnung deutsches, französisches, englisches Aconitin etc. noch im Handel vorkommen.

Aconellin nennen T. und H. Smith eine aus dem Saft der Knollen von *Aconitum Napellus* dargestellte Base, welche in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Narcotin zeigt. Das durch Auspressen der Wurzeln und Eindampfen gewonnene Extract wird zur Darstellung des Aconellins mit Alkohol behandelt, die Lösung mit etwas Kalkmilch versetzt und nach der Filtration mit Schwefelsäure angesäuert. Hierauf destillirt man den Alkohol ab, befreit den wässerigen Rückstand durch Filtriren von dem ausgeschiedenen Harz und Fett und versetzt alsdann die klare Flüssigkeit mit so viel Natriumcarbonat, dass dieselbe noch schwach sauer reagirt. Bei längerem Stehen scheidet sich das Aconellin krystallinisch ab, während Aconitin etc. gelöst bleiben. Das Aconellin ist durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht zu reinigen. Es bildet farblose Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind, sich aber in 300 Thln. kaltem und 10 Thln. siedendem Weingeist, sowie auch in Aether und Chloroform lösen. Es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Salpeter blutroth.

2. Alkaloide aus *Aconitum ferox*.

Die Knollen des in Indien und im Himalaya heimischen *Aconitum ferox* enthalten nur sehr geringe Mengen von Aconitin; der wirksame Bestandtheil dieser Aconitknollen besteht im Wesentlichen aus krystallisirbarem Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, dem geringe Mengen eines amorphen, bis jetzt nicht näher bekannten Alkaloids beigemengt sind. Nach Mandelin ist in den Knollen von *Aconitum ferox* gar kein Aconitin enthalten.

Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$.

Moleculargewicht: 687.

(In 100 Theilen, C: 62,88; H: 7,13; N: 2,04; O: 27,95.)

Syn.: *Pseudoaconitinum*, Pseudoaconitin, Nepalin, Acraconitin, Napellin von Wiggers.

Darstellung. Um das Pseudoaconitin aus den Knollen von *Aconitum ferox* zu gewinnen, bedient man sich am geeignetsten des Verfahrens, welches zur Darstellung von krystallisirtem Aconitin aus den Knollen von *Aconitum Napellus* (s. S. 1309) Verwendung findet. Zur vollständigen Reinigung ist jedoch das Pseudoaconitin nicht in das bromwasserstoffsaure, sondern in das leicht krystallisirende, salpetersaure Salz überzuführen und aus letzterem nach genügender Umkrystallisation alsdann die freie Base wieder abzuscheiden. Die Anwendung von Alkohol, welcher mit einer Mineralsäure angesäuert ist, empfiehlt sich nicht zur Darstellung des Pseudoaconitins, da hierdurch leicht eine theilweise Zersetzung desselben (s. unten) herbeigeführt wird.

Eigenschaften. Das Pseudoaconitin scheidet sich aus Aether oder besser noch aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther bei langsamer Verdunstung in durchsichtigen Nadeln oder in körnigen Krystallen aus, bei rascher Verdunstung verbleibt es als eine amorphe, syrupöse Masse. Im lufttrockenen Zustand enthält es 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht. Es schmilzt bei 104 bis 105° C. zu einer zähen, durchsichtigen Flüssigkeit. Wird es längere Zeit auf 105° C. erhitzt, so verliert es nicht wesentlich an Gewicht, bei 135° C. geht es unter Abspaltung von Wasser in amorphe Basen über. In Wasser und in ätzenden Alkalien ist das Pseudoaconitin nur wenig löslich. In Alkohol und in Aether ist es leichter löslich, als das krystallisirte Aconitin. Die Lösungen des Pseudoaconitins zeigen alkalische Reaction

und äusserst brennenden, jedoch nicht bitteren Geschmack. Die Wirkung des Pseudoaconitins ist eine **stark giftige**. Von den Salzen des Pseudoaconitins ist nur das Nitrat: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, $HNO^3 + 3H^2O$, krystallisirbar; das salzsaure, schwefelsaure, essigsaure und oxalsaure Pseudoaconitin krystallisiren nicht, dagegen scheidet sich das Golddoppelsalz aus verdünnter Lösung deutlich krystallinisch aus. In seinem Verhalten gegen Agentien zeigt das Pseudoaconitin viel Aehnlichkeit mit dem Aconitin. Die Lösung desselben wird durch die allgemeinen Alkaloidreagentien, wie durch Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Goldchlorid noch in starker Verdünnung gefällt. Platinchlorid verursacht nur in concentrirter Lösung einen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Phosphorsäure liefert das Pseudoaconitin keine bemerkenswerthen Farbenreactionen.

Dampft man eine kleine Menge des Pseudoaconitins in einer Porcellanschale mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbad ein, so verbleibt ein gelber Rückstand, welcher beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge (1 : 10) eine schön purpurrothe Färbung annimmt. Wird Pseudoaconitin mit concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt und hierauf mit einigen Tropfen Vanadinschwefelsäure (s. S. 1261) versetzt, so tritt eine violettrothe Färbung auf. Aconitin liefert obige Reactionen nicht.

Wird das Pseudoaconitin mit alkoholischer Natronlösung auf 100° C. erhitzt, so wird es in **Dimethylprotocatechusäure**: $C^9H^{10}O^4$ (Veratrumsäure, s. S. 1009), und in **Pseudoaconin**: $C^{27}H^{41}NO^9$, gespalten:

$$C^{36}H^{49}NO^{12} + H^2O = C^{27}H^{41}NO^9 + C^9H^{10}O^4.$$

Das **Pseudoaconin**: $C^{27}H^{41}NO^9$, bildet eine firnissartige, in Wasser leicht lösliche, stark alkalisch reagirende, bitter schmeckende Masse. Seine Salze sind amorph. Gold- und Silbersalze werden von demselben reducirt. Wird die Einwirkung der alkoholischen Natronlösung auf Pseudoaconitin bei 140° C. vorgenommen, so wird neben Dimethylprotocatechusäure amorphes **Apopseudoaconin**: $C^{27}H^{39}NO^8$, gebildet.

Mineralsäuren wirken schon in grosser Verdünnung, und zwar schon in der Kälte, allmälig zersetzend auf das Pseudoaconitin ein. Als Hauptzersetzungsproduct tritt hierbei neben **Pseudoaconin**, **Apopseudoaconitin**: $C^{36}H^{47}NO^{11}$, auf. Letzteres ist dem Pseudoaconitin sehr ähnlich, nur ist es etwas schwieriger in Alkohol und Aether löslich als jenes. Lufttrocken enthält es ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser, ebenso liefert es, entsprechend dem Pseudoaconitin, ein krystallisirbares Nitrat und Golddoppelsalz. Durch Erhitzen mit Eisessig sowie mit Benzoësäureanhydrid auf 100° C. wird das Pseudoaconitin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in **Acetylapopseudoaconitin**: $C^{36}H^{46}(C^2H^3O)NO^{11}$, bezüglich in **Benzoylapopseudoaconitin**: $C^{36}H^{46}(C^7H^5O)NO^{11}$, übergeführt.

Englisches Aconitin, *Aconitinum anglicum*, **Morson**'sches Aconitin. Mit obigem Namen bezeichnet man **gewöhnlich***) ein im Handel befindliches Gemisch von Alkaloiden, welches aus den Knollen von *Aconitum*

*) Es kommen auch Aconitinpräparate unter obigen Bezeichnungen aus England in den Handel, welche nicht aus *Aconitum ferox*, sondern entsprechend dem deutschen Aconitin aus *Aconitum Napellus* und vielleicht auch noch aus anderen Aconitarten dargestellt werden. Das Verhalten des sogenannten englischen Aconitins ist daher nicht selten in chemischer, physikalischer und physiologischer Beziehung das gleiche wie das des deutschen Aconitins, bisweilen aber auch ein davon vollständig verschiedenes (s. oben).

ferox in einer ähnlichen Weise gewonnen wird, wie das deutsche Aconitin aus den Knollen von *Aconitum Napellus*. Ein derartiges Präparat enthält als Hauptbestandtheil (65 bis 70 Proc.) Pseudoaconitin; gleichzeitig finden sich darin geringe Mengen (0,6 bis 1,2 Proc.) von Aconitin, sowie wechselnde Quantitäten (25 bis 30 Proc.) von Pseudoaconin und von amorphen Basen. Das Morson'sche englische Aconitin ist meist ein fein vertheiltes, schmutzigweisses, sehr anhaftendes, alkalisch reagirendes Pulver, welches anhaltend brennend, aber nicht bitter schmeckt. Dasselbe schmilzt nicht in kochendem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit nicht, ebenso wenig ruft Phosphorsäure eine violette Färbung hervor, wenn sie damit vorsichtig eingedampft wird. Sowohl das reine Pseudoaconitin, als auch das englische, nach obigen Angaben aus den Knollen von *Aconitum ferox* dargestellte Aconitin unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Aether kaum von dem guten deutschen Aconitin. Ein bemerkenswerther Unterschied zwischen beiden Präparaten liegt in ihrem Verhalten gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge, gegen Vanadinschwefelsäure (s. S. 1261) und gegen schmelzendes Kalihydrat. Versetzt man das reine Pseudoaconitin oder das englische, der Hauptmenge nach aus letzterer Base bestehende Aconitin in einem Silbertiegel mit überschüssigem, gepulvertem Kalihydrat und wenig Wasser, und erhitzt alsdann die Masse auf einer kleinen Flamme bis zum ruhigen Schmelzen, so enthält die Schmelze in Folge einer weiteren Zersetzung der zunächst gebildeten Veratrumsäure (vergl. oben) Protocatechusäure. Die filtrirte, mit Salzsäure schwach angesäuerte wässerige Lösung der Schmelze des englischen Aconitins wird daher die charakteristischen Eisenreactionen der Protocatechusäure (siehe S. 1009) zeigen. Da das aus *Aconitum Napellus* dargestellte reine Aconitin, ebenso das gute deutsche Aconitin unter diesen Bedingungen Benzoësäure und keine Protocatechusäure, oder doch nur Spuren davon liefert, so würden hier jene Reactionen entweder ganz ausbleiben oder doch nur sehr undeutlich auftreten.

3. Alkaloide aus *Aconitum Lycoctonum*.

In dem Wurzelstock von *Aconitum Lycoctonum* ist nach Hübschmann kein Aconitin enthalten, wohl aber zwei andere, von ihm als Acolyctin und als Lycoctonin bezeichnete Basen. Nach den Untersuchungen von Wright sollen auch die Knollen von *Aconitum Lycoctonum* geringe Mengen von Aconitin und Pseudoaconitin enthalten. Nach der Ansicht letzteren Forschers ist dagegen das Acolyctin von Hübschmann identisch mit dem Aconin, das Lycoctonin identisch mit dem Pseudoaconin (s. S. 1315), was jedoch von Mandelin entschieden in Abrede gestellt wird.

Nach Dragendorff und Spohn sind Acolyctin und Lycoctonin nur die Zersetzungsproducte zweier anderer, im *Aconitum Lycoctonum* präexistirender Basen, dem Myoctonin und dem Lycaconitin.

Myoctonin: $C^{27}H^{34}N^2O^6 + 5H^2O$, oder nach neueren Angaben $C^{40}H^{66}N^2O^{12}$, bildet ein weisses, amorphes, in 80 Thln. Aether lösliches Pulver, welches bei 144° C. schmilzt und keine krystallisirbaren Salze liefert. Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien geht es in Lycoctonin und in Lycoctoninsäure über.

Lycaconitin: $C^{27}H^{34}N^2O^6 + 2H^2O$, oder nach neueren Angaben $C^{44}H^{60}N^2O^{12}$, ist ein amorphes, bei 116° C. schmelzendes Pulver, welches wenig löslich in Wasser, löslich in 16 Thln. Aether, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol ist. Durch Erhitzen mit Wasser oder mit Natronlauge von

4 Proc. wird das Lycaconitin in die krystallisirbare, bei 90 bis 92° C. schmelzende Verbindung $(C^{24}H^{42}NO^{7})^{2} + 3H^{2}O$ verwandelt, die eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Lycoctonin von Hübschmann zeigt. Gleichzeitig entsteht hierbei die in rhombischen Tafeln krystallisirbare Lycoctoninsäure: $C^{17}H^{18}N^{2}O^{4}$, deren Lösung durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt wird, sowie Acolyctin: $C^{20}H^{33}NO^{10}$.

Das Acolyctin soll ein weisses, bitter schmeckendes, alkalisch reagirendes, amorphes Pulver bilden, welches in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Aether aber unlöslich ist. Durch concentrirte Schwefelsäure soll es nicht gefärbt werden.

Das Lycoctonin scheidet sich (nach Hübschmann und nach Flückiger) aus seiner Lösung in Aether in lockeren, weissen Nadeln oder Prismen ab, welche gegen 100° C. schmelzen. In Wasser löst es sich nur wenig (1 : 800) zu einer alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden Flüssigkeit auf. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich, etwas weniger leicht in Aether und in Petroleumäther. Wird das geschmolzene und zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrte Lycoctonin den Dämpfen heissen Wassers ausgesetzt, oder mit Wasser befeuchtet, so geht es sofort wieder in den krystallisirten Zustand über. Die wässerige Lösung des Lycoctonins wird noch in starker Verdünnung durch Gerbsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium und Bromwasser gefällt. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure lösen dasselbe ohne Färbung auf. Von den Salzen des Lycoctonins scheint das Sulfat und das Nitrat krystallisirbar zu sein. Als Gift wirkt das Lycoctonin weniger energisch als das Aconitin.

4. Alkaloide aus *Aconitum heterophyllum*.

Die Knollen des in den westlichen Gegenden des Himalaya-Gebirges (Simla, Kaschmir und Kumaon) wachsenden *Aconitum heterophyllum* enthalten ein amorphes, nicht giftiges Alkaloid, das Atesin: $C^{46}H^{74}N^{2}O^{4}$; in geringerer Menge scheint darin noch ein zweites, ebenfalls amorphes, bisher jedoch nicht näher bekanntes Alkaloid vorzukommen. Mit dem Atesin ist das Alkaloid der indischen Aconitknollen (Wakhma) identisch.

Das Atesin: $C^{46}H^{74}N^{2}O^{4}$, welches ähnlich wie das Aconitin dargestellt werden kann, bildet eine weisse, nicht krystallinische Masse, welche sich nur sehr wenig in Wasser, aber leicht und vollständig in Aether, absolutem Alkohol und Benzol löst. Diese Lösungen schmecken rein bitter, ohne jeden scharfen und brennenden Nachgeschmack. Die verdünnte alkoholische Lösung schäumt stark beim Schütteln. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt anfänglich eine schwach violette, dann röthliche und schliesslich dunkelrothe Färbung. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbinden sich mit dem Alkaloid zu krystallisirbaren, schwer löslichen Salzen. Nach Dunstan ist das Atesin identisch mit Benzoyl-Aconin (s. S. 1311).

Im *Aconitum paniculatum* soll ebenfalls ein bitteres, nicht näher bekanntes Alkaloid vorkommen, von dem die Blüthen 0,9, die Blätter 0,1 Proc. enthalten sollen.

5. Alkaloide aus japanischer Aconitwurzel.

Die japanischen, ihrer Abstammung nach noch nicht mit Sicherheit bekannten Aconitknollen (vielleicht von *Aconitum Fischeri*) enthalten 0,18 Proc. krystallisirbaren Japaconitins: $C^{66}H^{88}N^{2}O^{21}$, und 0,17 Proc. amorpher, bis jetzt nicht näher bekannter Basen.

Das Japaconitin: $C^{66}H^{88}N^{2}O^{21}$*), wird entsprechend dem krystallisirten Aconitin dargestellt. Es bildet, aus Aether krystallisirt, farblose, wohl ausgebildete, alkalisch reagirende, bei 184 bis 186° C. schmelzende Krystalle, welche denen des Aconitins sehr ähnlich sind. Sein bromwasserstoffsaures und sein salpetersaures Salz sind leicht krystallisirbar. Beim Kochen mit concentrirter Weinsäurelösung wird es nicht verändert; durch Erhitzen dagegen mit alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure und in Japaconin: $C^{26}H^{41}NO^{10}$, gespalten. Letztere Basis bildet einen gelben, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslichen, in Wasser unlöslichen Firniss.

Die Alkaloide von *Aconitum Lycoctonum*, *A. heterophyllum* und aus japanischen Aconitknollen haben bis jetzt keine arzneiliche Anwendung gefunden.

6. Alkaloide aus *Aconitum septentrionale.*

Die Knollen des in Lappland heimischen *Aconitum septentrionale* enthalten nach Rosendahl drei Alkaloide, das Lappaconitin: $C^{34}H^{48}N^{2}O^{8}$, das Septentrionalin: $C^{31}H^{48}N^{2}O^{9}$, und das Cynoctonin: $C^{36}H^{56}N^{2}O^{13}$. Von diesen Basen sind das Lappaconitin und das Cynoctonin durch intensive Krampfwirkung ausgezeichnet.

Das Lappaconitin, entsprechend dem krystallisirten Aconitin dargestellt bildet grosse, farblose, hexagonale Krystalle von bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 205° C. Es löst sich in 1470 Thln. Wasser, 126 Thln. absolutem Alkohol, 16 Thln. Benzol und 330 Thln. Aether. Letztere Lösung zeigt rothviolette Fluorescenz. Vanadinschwefelsäure löst es zunächst mit gelbrother, dann grüner Farbe. Durch längeres Erhitzen mit Natronlauge von 4 Proc. auf 150° C. wird das Lappaconitin in ein in Aether leicht lösliches, bei 98° C. schmelzendes, krystallinisches Alkaloid, ein in Aether schwer lösliches, bei 106° C. schmelzendes, krystallinisches Alkaloid und in eine stickstofffreie, in feinen, bei 114° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Säure, die durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird, gespalten.

Das Septentrionalin ist eine amorphe, bei 129° C. schmelzende, bitter schmeckende Base, welche sich in 58 Thln. Wasser, 1,7 Thln. absolutem Alkohol und in 2,1 Thln. Aether löst. Durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf 150° C. wird es in ein amorphes, bei 105° C. schmelzendes, in Aether leicht lösliches Alkaloid und in obige stickstofffreie Säure gespalten.

Das Cynoctonin ist ebenfalls amorph. Es schmilzt bei 137° C. An Wasser erfordert es 23 Thle., an Aether 1370 Thle. zur Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe. Bei der Vitali'schen Reaction (s. Atropin) liefert es eine blutrothe Färbung. Die Lösungen des Cynoctonins sind ebenso wie die des Lappaconitins und Septentrionalins rechtsdrehend.

Alkaloide der Stephanskörner.

Die Stephanskörner, die Samen von *Delphinium Staphisagria*, enthalten neben etwas ätherischem und fettem Oel nach Marquis als wirksame Bestandtheile Delphinin: $C^{22}H^{35}NO^{6}$, Staphisagrin: $C^{22}H^{33}NO^{5}$, Delphisin: $C^{27}H^{46}N^{2}O^{4}$, und Delphinoidin: $C^{42}H^{68}N^{2}O^{7}$, Basen, deren Kenntniss noch

*) Nach Paul und Kingzett $C^{29}H^{43}NO^{9}$; nach Mandelin und nach Lubbe ist Japaconitin identisch mit Aconitin.

eine sehr lückenhafte ist. Nach Koraw-Stojanow kommt dem Delphinin die Formel $C^{31}H^{49}NO^7$, dem Delphisin $C^{31}H^{49}NO^7$, dem Delphinoidin $C^{25}H^{42}NO^4$ zu.

Zur Darstellung dieser Alkaloide werden 1 bis 2 kg gemahlener Samen mit dem vierfachen Gewicht Alkohol von 90 Proc., der mit 5 bis 10 g Weinsäure versetzt ist, bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur zwei- bis dreimal extrahirt. Die mit einander gemischten, zuvor filtrirten Auszüge werden bei Luftverdünnung durch Destillation von Alkohol befreit, die sich abscheidende grüne Oelschicht von dem Destillationsrückstand getrennt und letzterer alsdann durch Ausschütteln mit Petroleumäther vollständig von fettem Oel befreit. Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit gepulvertem Natriumbicarbonat schwach alkalisch gemacht und sofort so lange mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch etwas aufnimmt. Die auf ein kleines Volum eingeengten Aetherauszüge scheiden bei längerem Stehen Krystalle von Delphinin ab, die nach dem Abtropfen der Mutterlauge durch Umkrystallisation aus Aether zu reinigen sind. Aus den Mutterlaugen, aus welchen das Delphinin auskrystallisirte, scheidet sich nach weiterem Einengen, bei Anwendung von frischem Samen, Delphisin in warzenförmigen Krystallen ab. In altem Samen scheint diese Base zu fehlen. Zur Gewinnung des Delphinoidins werden die syrupösen Mutterlaugen von Neuem in weinsäurehaltigem Wasser gelöst, die erzielte Lösung filtrirt, mit Natriumbicarbonat gesättigt und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten der ätherischen Auszüge verbleibende Rückstand ist hierauf in wenig Chloroform zu lösen, die Lösung zur Abscheidung beigemengten Staphisagrins mit der fünf- bis sechsfachen Menge Aether zu versetzen und die abermals filtrirte Flüssigkeit sodann der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

Zur Gewinnung des Staphisagrins wird der mit Aether erschöpfte, alkalisch gemachte Alkaloidauszug der Stephanskörner mit Chloroform ausgeschüttelt, die betreffenden Auszüge verdunstet, der Rückstand abermals in wenig Chloroform gelöst und aus dieser Lösung das Staphisagrin durch Zusatz von Aether gefällt.

Das Delphinin bildet rhombische, bisweilen fast zolllange, schwach alkalisch reagirende, optisch inactive, bei 191,8° C. schmelzende Krystalle, die sich bei 20° C. in 1600 Thln. Wasser, 40,8 Thln. Alkohol von 98 Proc., 47 Thln. Aether und 15,8 Thln. Chloroform lösen. Die alkoholische Lösung schmeckt anfangs rein bitter, erst nach einigen Minuten macht sich auf der Zunge das Gefühl von Kälte und Vertaubung bemerkbar. In der wässerigen Lösung bewirken Jod-Jodkalium, Jodwasser, Bromwasser, Phosphomolybdänsäure, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismuthjodid und Goldchlorid Fällungen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das reine Delphinin nur mit wenig bräunlicher, später röthlicher Farbe auf. Froehde's Reagens ruft keine charakteristischen Farbenerscheinungen hervor, ebensowenig Schwefelsäure und Bromwasser oder Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4.

Das Delphinoidin ist eine amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, zwischen 150 und 152° C. schmelzende Masse, welche sich bei 15° C. in Alkohol in jedem Mengenverhältniss, in 6475 Thln. Wasser und in 3 Thln. absoluten Aethers löst. Auch in Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen sind optisch inactiv. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich wie das Delphinin. Es liefert die Farbenreactionen, welche früher dem Delphinin zugeschrieben wurden: Concentrirte Schwefelsäure löst es anfangs mit dunkelbrauner, allmälig in tiefes Rothbraun übergehender Farbe. Von Froehde's Reagens wird es sogleich mit dunkelbrauner, schnell in

Blutroth und später in Dunkelkirschroth übergehender Farbe aufgenommen. Wird gepulvertes Delphinoidin mit einem Tropfen sehr dicken, farblosen Zuckersyrups gemischt und darauf mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure durchmengt, so tritt eine braune, alsbald in tiefes Grün übergehende Färbung ein. Mischt man der Lösung des Delphinoidins in concentrirter Schwefelsäure sogleich etwas Bromwasser zu, so tritt eine prachtvoll violette, allmälig kirsch- und blutroth werdende Färbung ein.

Das Delphisin bildet warzenförmige, aus feinen Nadeln bestehende Krystalle, die in Aether, Alkohol und Chloroform nicht viel schwerer löslich sind als das Delphinoidin. Es zeigt alle Farbenreactionen des Delphinoidins. Schmelzpunkt 189° C.

Das Staphisagrin ist eine amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, wenig über 90° C. schmelzende Masse, welche sich bei 15° C. in 200 Thln. Wasser, 855 Thln. Aether, in absolutem Alkohol und in Chloroform in jedem Mengenverhältniss löst. Diese Lösungen sind optisch inactiv. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich wie das Delphinin. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schwach kirschrother, allmälig violett werdender Färbung, dieselbe ist jedoch um so weniger intensiv, je reiner die Base ist. Froehde's Reagens löst es mit braunrother, später violettbraun werdender Farbe. Schwefelsäure und Zuckersyrup (siehe oben) geben eine schmutzigbraune, aber keine grüne Färbung; Schwefelsäure und Bromwasser rufen nur sehr vorübergehend eine röthliche Färbung hervor. Rauchende Salpetersäure färbt das Staphisagrin fast blutroth. Ob das Staphisagrin eine einheitliche Base ist, ist sehr zweifelhaft.

Da es bei einem Nachweis der Stephanskörnerbasen in toxikologischen Fällen sich nicht um Abscheidung eines einzelnen der obigen Alkaloide handelt, sondern um die Isolirung eines Gemenges, so dürften in praxi hierbei nur die unter Delphinoidin angegebenen Reactionen in Frage kommen. Vergiftungen mit den Alkaloiden der Stephanskörner sind bei Menschen bis jetzt nicht vorgekommen.

Berberisalkaloide.

Berberin: $C^{20}H^{17}NO^{4} + 6H^{2}O$, Oxyacanthin: $C^{19}H^{21}NO^{3}$, Berbamin: $C^{18}H^{19}NO^{3}$, Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^{6}$, Canadin: $C^{20}H^{21}NO^{4}$.

Berberin: $C^{20}H^{17}NO^{4} + 6H^{2}O$.

Syn.: *Berberinum*, Xanthopicrit, Jamaicin.

Das Berberin ist von Chevallier und Pelletan im Jahre 1826 in der Rinde von *Xanthoxylum clava* entdeckt und zunächst als Xanthopicrit bezeichnet worden. L. A. Buchner fand dasselbe im Jahre 1835 in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* auf; Bödecker wies es im Jahre 1845 in der Colombowurzel, Perrins und Andere in verschiedenen anderen Pflanzen nach.

Das Berberin gehört zu den wenigen Alkaloiden, welche sich in Pflanzen verschiedener Familien vorfinden. Dasselbe kommt vor in der Wurzel, der Rinde, den Blättern, den Blüthen und den unreifen Beeren von *Berberis vulgaris*, sowie auch anderer in Indien und Mexico heimischer Berberisarten; in der Rinde von *Geoffroya jamaicensis* (Jamaicin), von *Xanthoxylum clava* (Xanthopicrit), von *Evodia glauca*, von *Coelocline polycarpa* und anderen in West-

afrika zum Färben benutzten Pflanzen; in der Wurzel von *Cocculus palmatus* (Colombowurzel), von *Hydrastis canadensis*, von *Xanthorrhiza apiifolia*, von *Coptis Täeta*, von *Coptis trifolia*, von *Leontice thalictroides*, von *Jeffersonia diphylla*, von *Nandina domestica*, von *Menispermum canadense* (?); in dem Holz von *Coscinium fenestratum* (ceylonisches Colomboholz); in dem Woodunpar genannten gelben Farbholz aus Oberassam, in *Orixa japonica*, in der gelben *Pareira brava* aus Guinea etc.

Zur Darstellung des Berberins bereitet man durch Auskochen der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* (Ausbeute 1,3 Proc. der frischen Rinde), oder der zerkleinerten Colombowurzel, oder am geeignetsten der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (Ausbeute bis zu 4 Proc.) mit essigsäurehaltigem Wasser einen Auszug, dampft diesen nach dem Absetzen und Filtriren zum dünnen Extract ein und versetzt letzteres mit dem zwei- bis dreifachen Volum verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Das allmälig in feinen gelben Krystallen ausgeschiedene Berberinsulfat ist alsdann zu sammeln, auszupressen, mit wenig kaltem Wasser zu waschen und im kochenden Wasser zu lösen. Zu der heiss gesättigten Berberinsulfatlösung fügt man alsdann ein gleiches Volum Alkohol und auf je 1000 ccm des Gemischs 20 ccm reiner Schwefelsäure, lässt unter Umrühren erkalten und sammelt die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Saugfilter.

Zur Darstellung des freien Berberins versetzt man die warme, wässerige Lösung des reinen Berberinsulfats mit Barytwasser im sehr geringen Ueberschuss, filtrirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat ab, fällt den Ueberschuss von Baryumhydroxyd durch Einleiten von CO^2, unter Erwärmung, aus und dampft die Lösung bei mässiger Wärme, am besten im Vacuum, zur Krystallisation ein. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus Wasser oder Alkohol zu reinigen.

Schneller, und zwar in chemischer Reinheit, lässt sich das Berberin in folgender Weise darstellen: 10 g Aceton-Berberin (s. unten) werden am Rückflusskühler mit 250 g Alkohol und 30 g Chloroform 12 Stunden lang gekocht, die erzielte Lösung durch Abdestilliren von dem grösseren Theil der Lösungsmittel befreit und dann zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Berberinkrystalle sind nach dem Abpressen aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Eigenschaften. Das Berberin bildet geruchlose, glänzende, gelbe Nadeln von neutraler Reaction und von bitterem Geschmack. Das aus Wasser krystallisirte Alkaloid enthält 6 Mol. Krystallwasser, von denen es bei 100° C. 4 Mol. verliert. Das aus Berberinsulfat dargestellte Berberin ist leicht zersetzlich und zieht rasch Kohlensäure an, wogegen dies bei dem aus Aceton-Berberin bereiteten nicht der Fall ist. Das Berberin schmilzt gegen 140° C. zu einer braunen, harzartigen Masse. In kochendem Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, schwerer löslich dagegen in der Kälte. Die verdünnten Lösungen besitzen eine gelbe, die concentrirteren eine gelbbraune Farbe. Die Lösungen sind optisch inactiv. In Benzol ist das Berberin nur wenig löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther fast unlöslich. Von concentrirter Schwefelsäure und von concentrirter Salpetersäure wird das Berberin anfänglich mit schmutzig olivengrüner Farbe gelöst, die jedoch, besonders in letzterem Fall, bald in ein dunkles Braunroth übergeht. Wird das Berberin mit der acht- bis zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure erwärmt, so wird unter lebhafter Gasentwickelung Berberonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (Tricarbopyridinsäure, s. S. 1229), gebildet. Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$ (s. dort), und kleine Mengen von Hydrast-

säure: $C^9H^6O^6$ (s. Hydrastin). Die wässerige Lösung des Berberins oder seines salzsauren Salzes färbt sich durch Einwirkung von Chlorwasser oder von Chlor blutroth. Aehnlich verhält sich Bromwasser. Fügt man zu wässeriger Berberinsulfatlösung Bromwasser im Ueberschuss, so scheidet sich rothbraunes, amorphes bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid: $C^{20}H^{17}NO^4 . Br^4$, HBr, aus, welches durch Behandeln mit kaltem Alkohol oder durch Erhitzen auf 100° C. in gelbbraunes bromwasserstoffsaures Berberindibromid: $C^{20}H^{17}NO^4 . Br^2$, HBr, übergeht. Wird das Berberintetrabromid mit Alkohol gekocht, so resultirt bromwasserstoffsaures Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HBr + $2H^2O$. Versetzt man die alkoholische Lösung eines Berberinsalzes mit Jod oder mit Jod-Jodkalium im geringen Ueberschuss, so scheiden sich grün glänzende, rothbraun durchscheinende Nadeln oder Blättchen von jodwasserstoffsaurem Berberindijodid: $C^{20}H^{17}NO^4J^2$, HJ, aus. Bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf in Wasser und Essigsäure gelöstes Berberin wird letzteres in farbloses Hydroberberin: $C^{20}H^{21}NO^4$, übergeführt. Durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe farblose oder blassgelbliche, bei 167° C. schmelzende, monokline Krystalle, welche sich an der Luft und am Licht dunkler färben. Durch Einwirkung von Salpetersäure, von Jod oder von Bromwasser wird das Hydroberberin wieder in Berberin verwandelt. Wässerige oder alkoholische Kalilösung wirken nicht auf Berberin ein; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und der Geruch nach Chinolin. Die Schmelze enthält zwei gut krystallisirende, der aromatischen Gruppe angehörende Säuren, von denen die eine, $C^8H^8O^4 + H^2O$, in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid blaugrün, die andere, $C^9H^8O^5 + H^2O$, violett gefärbt wird.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden dem Berberin und dem Hydroberberin zwei Methylgruppen entzogen und die wenig beständigen Verbindungen $C^{18}H^{13}NO^4$ und $C^{18}H^{17}NO^4$ gebildet. Gegen Jodalkyle verhalten sich Berberin und Hydroberberin als tertiäre Basen. Die Jodalkyladditionsproducte des Berberins sind jedoch nur von geringer Beständigkeit.

Schwefelammonium scheidet aus der heissen, alkoholischen Lösung des Berberinsulfats ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Polysulfid: $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^5$, bez. $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$, aus.

Obschon das Berberin neutrale Reaction besitzt, so bildet es doch leicht mit Säuren gut krystallisirende, meist goldgelb gefärbte, bitter schmeckende Salze. Dieselben sind in Wasser und in Alkohol schwer löslich; meist lösen sie sich in reinem Wasser leichter als in säurehaltigem. Zu ihrer Darstellung versetzt man die heisse, wässerige Berberinlösung mit den betreffenden Säuren bis zur stark sauren Reaction und lässt alsdann erkalten, oder man kocht Aceton-Berberin mit Wasser und den betreffenden Säuren.

Das salzsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HCl + $4H^2O$, bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind. Das bromwasserstoffsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HBr + $2H^2O$, bildet schwer lösliche, fahlgelbe Nadeln. Das jodwasserstoffsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HJ, ist dem Hydrobromid ähnlich; es löst sich sehr schwer in Wasser.

Das saure schwefelsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, H^2SO^4, scheidet sich aus der mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzten Lösung des Berberins in feinen, gelben Nadeln ab (vergl. auch Berberindarstellung). Das neutrale schwefelsaure Berberin: $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2SO^4 + 3H^2O$, darstellbar durch Zusammenbringen von Berberin und verdünnter Schwefelsäure in genau be-

rechneten Mengen und Eindampfen der Lösung bei mässiger Wärme, bildet ein hellgelbes, in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Das salpetersaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HNO^3, bildet hellgelbe Nadeln. Das phosphorsaure Berberin: $(C^{20}H^{17}NO^4)^3(H^3PO^4)^2 + 5H^2O$, bildet ein in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer lösliches, gelbes, krystallinisches Pulver. Zu seiner Darstellung übergiesst man gepulvertes Berberin mit heissem Wasser, fügt Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, concentrirt die erzielte Lösung durch vorsichtiges Eindampfen und scheidet das Salz durch Zusatz von Alkohol ab. Das kohlensaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, $H^2CO^3 + 2H^2O$ $(+ 5H^2O)$, scheidet sich in braungelben, feinen Krystallen aus beim Einleiten von CO^2 in eine concentrirte alkoholische Berberinlösung. Das weinsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, $C^4H^6O^6$, krystallisirt in zeisiggelben Nadeln.

Chloroform-Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4 . CHCl^3$, bildet farblose oder sehr blassgelbe, bei 179° C. schmelzende, prismatische Krystalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform sind. Zur Darstellung dieser Verbindung suspendirt man ein Salz des Berberins in Wasser, setzt Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction zu und schüttelt mit Chloroform aus. Die nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Masse wird mit Alkohol gewaschen, hierauf mit wenig Chloroform gelöst und diese Lösung zur Krystallisation mit Alkohol geschichtet.

Aceton-Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4 . C^3H^6O$, wird erhalten, wenn die heisse Lösung eines Berberinsalzes in Wasser und Aceton (z. B. 50 g Berberinsulfat, 1000 g Wasser, 500 g Aceton) mit Natronlauge stark alkalisch gemacht wird. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung zum Theil in Oeltröpfchen, die allmälig krystallinisch erstarren, zum Theil in blassgelben Nadeln aus, die zur Reindarstellung nur mit Wasser auszuwaschen sind, oder nöthigenfalls auch aus Aceton umkrystallisirt werden können. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das in Wasser unlösliche Aceton-Berberin gespalten; es eignet sich dasselbe daher zur Gewinnung chlorfreier Berberinsalze, sowie zur Darstellung des Berberins selbst (s. oben).

Das Berberin ist ein Isochinolinderivat, welches dem Hydrastin und Narcotin in der Constitution nahe steht.

Das Berberin und einige seiner Salze finden eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Dieselben üben selbst in verhältnissmässig grossen Dosen (1 bis 1,5 g) keine direct giftigen Wirkungen aus. Ueber die Bestimmung desselben siehe Hydrastin.

Oxyacanthin: $C^{19}H^{21}NO^3$ oder $C^{19}H^{20}NO^2 . OH$ (Vinetin), kommt neben Berberin in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris*, in der Wurzel von *B. aquifolium*, sowie auch in der Rinde mexicanischer Berberisarten vor. Dasselbe bleibt bei der Berberindarstellung aus Berberiswurzel in den Mutterlaugen und kann daraus durch Fällen mit Natriumcarbonat und Ausziehen des hierbei erzielten Niederschlags, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Aether gewonnen werden. Das beim Verdunsten des Aethers verbleibende Alkaloid ist zur weiteren Reinigung in essigsäurehaltigem Wasser zu lösen, aus dieser Lösung das Oxyacanthinsulfat durch Zusatz von Natriumsulfat zu fällen und dann die Base von Neuem wieder abzuscheiden. Zur Darstellung der krystallisirten freien Base empfiehlt es sich, zunächst das gut krystallisirende Hydrochlorid zu bereiten, hieraus dann wieder das Oxyacanthin durch Natriumcarbonat zu fällen und dieses schliesslich aus Alkohol, durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung, zu krystalliren. Das Oxyacanthin bildet harte, farblose, würfelähnliche Krystalle, die bei 208 bis 210° C. schmelzen. In Wasser

ist es kaum löslich, von Alkohol wird es ziemlich leicht, ebenso auch von Aether gelöst. Chloroform löst es in jedem Verhältniss. Die Salze des Oxyacanthins sind krystallisirbar. Das Hydrochlorid $C^{19}H^{21}NO^3$, $HCl + 2H^2O$, das Hydrobromid $C^{19}H^{21}NO^3$, $HBr + 2H^2O$, das Sulfat $(C^{19}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4 + 4H^2O$ und das Nitrat $C^{19}H^{21}NO^3$, HNO^3 bilden weisse, glänzende Nadeln. Das Oxyacanthin ist eine tertiäre Base. Aus verdünnter Jodsäurelösung scheiden die Oxyacanthinsalze Jod aus. Froehde's Reagens ruft eine violette, bald braungrün und braun werdende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure färbt Oxyacanthin zunächst schmutzig violett, dann rothviolett. Aus verdünnter Ferricyankaliumlösung, die mit wenig Eisenchlorid versetzt ist, scheiden die Oxyacanthinsalze bald Berlinerblau ab.

Berbamin: $C^{18}H^{19}NO^3 + 2H^2O$, findet sich neben Berberin und Oxyacanthin in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und *B. aquifolium*. Die Mutterlauge vom Oxyacanthinsulfat (von der Fällung mit Na^2SO^4, s. oben) wird zur Darstellung des Berbamins mit Natriumnitrat gefällt und aus dem Niederschlag durch Ammoniak die freie Base abgeschieden. Das Berbamin krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, aus Aether in wasserfreien Warzen. Es schmilzt wasserfrei bei 156° C. Die Salze des Berbamins ähneln denen des Oxyacanthins.

Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, findet sich frei neben Berberin und Canadin, in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (1½ Proc. und mehr). Dasselbe wird aus den Mutterlaugen von der Berberindarstellung durch Fällung mit Ammoniak und Umkrystallisation des abgeschiedenen rehfarbenen Niederschlags aus Essigäther oder aus heissem Alkohol gewonnen. Es bildet weisse, glänzende, vierseitige, bei 132° C. schmelzende, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, rhombische Prismen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, in Chloroform und Benzol sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Hydrastin farblos; beim Erwärmen tritt Violettfärbung auf. Froehde'sches Reagens ruft eine grüne, allmälig in Braun übergehende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure löst Hydrastin mit morgenrother, alsbald in Orangeroth übergehender Farbe. Fügt man der Lösung des Hydrastins in verdünnter Schwefelsäure einige Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu, so nimmt dieselbe eine intensiv blaue Fluorescenz (von Hydrastinin herrührend) an. Die Salze des Hydrastins sind meist nur schwierig krystallisirbar.

Das salzsaure Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, HCl, und das schwefelsaure Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, H^2SO^4, sind weisse, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Pulver. Sie entstehen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Hydrastin in absolutem Aether, bezüglich beim Schütteln letzterer Lösung mit schwefelsäurehaltigem Aether. Das weinsaure Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, $C^4H^6O^6 + 4H^2O$, bildet weisse Nadeln, die schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser sind.

Die Lösung des Hydrastins in Chloroform ist linksdrehend, die Lösung in verdünnter Salzsäure rechtsdrehend. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, mit Chromsäure, mit Platinchlorid, Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit verdünnter Salpetersäure wird das Hydrastin zu Hydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^2$, und Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, oxydirt:

$$C^{21}H^{21}NO^6 + O = C^{11}H^{11}NO^2 + C^{10}H^{10}O^5.$$

In alkalischer Lösung wird durch Kaliumpermanganat Hydrastinin, Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, und Nicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$, erzeugt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure können dem Hydrastin zwei Methylgruppen entzogen werden.

Durch das Verhalten gegen Jodalkyle kennzeichnet sich das Hydrastin als eine tertiäre Base. Jodmethyl führt bei 100° C. das Hydrastin in Hydrastinmethyljodid: $C^{21}H^{21}NO^6.CH^3J$, über, welches in farblosen, bei 202 bis 205° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Kalilauge verwandelt dasselbe in Methylhydrastin: $C^{21}H^{20}(CH^3)NO^6$; grün-gelbe, bei 156 bis 157° C. schmelzende Nadeln. Jodmethyl wirkt auf letztere Base bei 100° C. von Neuem ein, unter Bildung von Methylhydrastinmethyljodid: $C^{21}H^{20}(CH^3)NO^6.CH^3J$, welches grünlich-gelbe, bei 250 bis 251° C. schmelzende Prismen bildet. Wird letztere Verbindung mit starker Kalilauge erhitzt, so wird sie in Trimethylamin und Hydrastonsäure: $C^{20}H^{18}O^7$, gespalten. Die Hydrastonsäure ist eine einbasische Ketonsäure. Kaliumpermanganat führt die Hydrastonsäure in das bei 154° C. schmelzende Hydrastlacton: $C^{10}H^7O^4.OH$, und in Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$ (s. dort), über, Verbindungen, von denen die erstere durch Kaliumpermanganat weiter in die zweibasische, bei 174 bis 175° C. schmelzende Hydrastsäure: $C^6H^2{<}^{O}_{O}{>}CH^2(CO.OH)^2$, verwandelt wird.

Durch Kochen mit Jod in alkoholischer Lösung wird es in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, und in Hydrastoninjodid: $C^{11}H^{10}NO^2J$, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, zerlegt.

Das Hydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^2 + H^2O$, welches als solches und als Hydrochlorid arzneilich angewendet wird, stellt man dar, indem man 10 g Hydrastin mit 50 ccm Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht und 25 ccm Wasser so lange auf 50 bis 60° C. erwärmt, bis in einer Probe durch Ammoniak keine Fällung mehr entsteht. Hieraus übersättigt man mit starker Kalilauge, trocknet den Niederschlag auf Thonplatten und krystallisirt ihn aus Ligroin um.

Synthetisch ist das Hydrastinin in folgender Weise gewonnen: Amidoacetal (s. S. 291) und Piperonal (s. S. 965) werden im Wasserbad erwärmt, das hierbei gebildete Piperonal-Acetalamin: $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3{-}CH:N{-}CH^2{-}CH(O.C^2H^5)^2$, wird alsdann in der sechsfachen Menge Schwefelsäure von 72 Proc. gelöst, die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Reactionsproduct alkalisch gemacht und das gebildete Methylendioxyisochinolin: $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^9H^5N$, mit Wasserdämpfen überdestillirt. Durch Einwirkung von CH^3J geht letzteres in $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^9H^5N.CH^3J$, und dieses durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^9H^8N.CH^3$ über, eine Verbindung, die mit dem Hydrohydrastinin identisch ist und durch vorsichtige Oxydation mit Kalium dichromat und Schwefelsäure in Hydrastinin übergeht.

Das Hydrastinin bildet farblose, bei 116 bis 117° C. schmelzende Nadeln, die sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löslich in heissem Wasser und in Petroleumäther sind. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich; die Lösung des Sulfats zeigt stark grüne Fluorescenz.

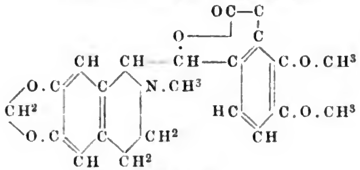
Das salzsaure Hydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^2, HCl$, krystallisirt aus Alkohol-Aether in schwach gelblichen, bei 212° C. schmelzenden Nadeln. Löst man davon 0,2 g in 6 ccm Wasser und fügt sechs Tropfen Natronlauge von 15 Proc. zu, so verursacht jeder Tropfen eine milchige Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Aus dieser klaren Lösung scheidet sich beim Stehen oder Umrühren mit einem Glasstab Hydrastinin in rein weissen Krystallen aus; die überstehende Flüssigkeit ist fast farblos.

Durch 2 bis 3 Minuten langes Kochen mit starker Kalilauge geht das Hydrastinin in Oxyhydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^3$, und in Hydrohydrastinin: $C^{11}H^{13}NO^2$, über; ersteres schmilzt bei 97 bis 98° C., letzteres bei 60 bis 61° C. Das Hydrohydrastinin entsteht auch bei der Reduction des Hydrastinins mit Zinn und Salzsäure. Wird Hydrastinin mit $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung oxydirt, so entsteht zunächst Oxyhydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^3$, und bei weiterer Einwirkung die bei 164° C. schmelzende Hydrastininsäure: $C^{11}H^9NO^6$. Letztere kann durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in die bei 227,5° schmelzende Verbindung $C^{10}H^7NO^4$ und diese durch Kochen mit Kalilauge in Methylamin und Hydrastsäure: $C^9H^6O^6$ (s. oben), verwandelt werden.

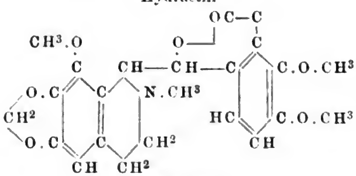
Das Hydrastin steht chemisch in naher Beziehung zum Narcotin, indem letzteres als methoxylirtes Hydrastin anzusehen ist:

$C^{21}H^{21}NO^6$, Hydrastin,

$C^{21}H^{20}(O.CH^3)NO^6$, Narcotin.



Hydrastin



Narcotin.

Das Hydrastin findet in Gestalt des Fluidextracts der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, im Verein mit Berberin, arzneiliche Anwendung.

Zur Bestimmung des Hydrastins im *Extractum Hydrastis fluidum* dampft man 15 g davon auf die Hälfte im Dampfbad ein, spült den Rückstand mit wenig Wasser (7 bis 8 ccm) in eine 100 ccm fassende Flasche, fügt 10 g Petroleumäther, 50 g Aether und 5 g Ammoniak von 10 Proc. zu und schüttelt die Mischung ½ Stunde lang kräftig durch. Nach dem Klären filtrirt man 50 g der Aetherlösung durch ein kleines, trockenes Filter in einen kleinen Scheidetrichter, fügt 10 ccm Salzsäure von 5 Proc. zu und schüttelt die Mischung einige Minuten kräftig durch. Hierauf lässt man die klare salzsaure Alkaloidlösung vollständig in eine 100 ccm fassende Flasche fliessen, schüttelt den Aether nochmals mit 5 ccm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, aus und vereinigt diesen Auszug mit dem ersteren. Diese salzsauren Auszüge sind alsdann mit Ammoniak zu übersättigen und mit 50 g Aether ½ Stunde lang kräftig zu schütteln. Von letzterer Aetherlösung sind hierauf 40 g (= 10 g Extract) durch ein kleines, trockenes Filter in ein gewogenes Kölbchen zu filtriren, der Aether bei mässiger Wärme abzudestilliren, der Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht zu trocknen und zu wägen. Gute Extracte liefern hierbei 2 bis 2,5 Proc. Alkaloid.

Um das in dem *Extractum Hydrastis fluidum* enthaltene, physiologisch wenig wirksame Berberin annähernd zu bestimmen, versetzt man 10 g Extract mit 20 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und lässt die Mischung 24 Stunden lang bei möglichst niedriger Temperatur stehen. Das ausgeschiedene Berberinsulfat: $C^{20}H^{17}NO^4, H^2SO^4$, ist auf einem gewogenen Filter (Saugfilter) zu sammeln, die Mutterlauge abzusaugen, das Sulfat mit kleinen Mengen schwefelsäurehaltigen und schliesslich reinen Wassers auszuwaschen, bis zum constanten Gewicht zu trocknen und zu wägen.

Canadin: $C^{20}H^{21}NO^4$ (Xanthopuccin), kommt neben Berberin und Hydrastin in geringer Menge in dem Rhizom von *Hydrastis canadensis* vor. Zur Darstellung desselben versetzt man die Lösung des Rohhydrastins in verdünnter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure, löst die nach zwei Tagen erfolgte Ausscheidung in heissem Wasser, scheidet aus dieser Lösung die freie Base durch Ammoniak wieder aus und wiederholt diese Operationen, bis durch den Zusatz der Salpetersäure eine weisse, rein krystallinische Fällung erfolgt. Die aus diesem Nitrat wieder abgeschiedene Base ist zunächst aus siedendem Ligroin und dann aus Alkohol umzukrystallisiren. Das Canadin bildet weisse, am Licht gelb werdende Nadeln, die bei 132 bis 133° C. schmelzen. In Alkohol ist dasselbe ziemlich leicht löslich, weniger leicht in heissem Ligroin. Von Aether, Chloroform und Benzol wird es in reichlicher Menge gelöst. Das Nitrat, Hydrochlorid und Hydrobromid sind in Wasser, besonders bei Gegenwart von Säureüberschuss, sehr schwer löslich. Das Canadinsulfat: $C^{21}H^{21}NO^4, H^2SO^4$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, monokline Tafeln. Erdmann'sches und Froehde'sches Reagens lösen das Canadin mit vorübergehend olivengrüner Farbe. Vanadinschwefelsäure löst es mit olivengrüner, alsbald in Schwarzbraun übergehender Farbe. Durch Erhitzen mit alkoholischer Jodlösung auf 100° C. geht das Canadin in Berberinhydrojodid: $C^{20}H^{17}NO^4, HJ$, über.

Menispermin: $C^{18}H^{24}N^2O^2$ (?), soll sich neben einem zweiten Alkaloid, dem Paramenispermin, in den Schalen der Kokkelskörner, den Samen von *Menispermum Cocculus*, vorfinden. Diese Basen, welche beide krystallisirbar sein sollen, werden jenen Schalen durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen und nach ihrer Abscheidung durch Ammoniak, mittelst Aethers, in welchem nur das Menispermin löslich ist, getrennt. Die Kenntniss dieser beiden Alkaloide ist bis jetzt nur eine sehr lückenhafte.

Buxin: $C^{18}H^{21}NO^3$ (?). (Syn.: Beeberin, Bebirin, Bibirin, Pelosin.) Die früher als Buxin, Beeberin und Pelosin unterschiedenen Alkaloide scheinen identisch zu sein. Das Buxin findet sich in den Blättern und Zweigen, sowie in der Rinde von *Buxus sempervirens*, in der als Färbematerial benutzten Rinde von *Nectandra Rodiei*, eines in Guayana heimischen Baums der Familie der Laurineen (Bibirurinde, Bebeerurinde); in der Wurzel von *Botryopsis platyphylla* (Gries- oder Pareirawurzel) und von *Cissampelos Pareira.*

Zur Darstellung des Buxins kocht man die Blätter und grünen Zweige des *Buxus sempervirens* oder die im Vorstehenden bezeichneten Materialien mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt den filtrirten Auszug mit überschüssigem Natriumcarbonat und extrahirt den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit absolutem Alkohol. Nach Abdestillation des Alkohols wird der verbleibende Rückstand abermals in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Buxinsulfat bei 40 bis 50° C. mit überschüssigem Natriumcarbonat zersetzt, der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt und in die Mischung Kohlensäureanhydrid bis zur Lösung der Base eingeleitet. Kocht man alsdann

die erzielte Lösung, so scheidet sich ein Harz aus, während reines, kohlensaures Buxin in Lösung bleibt. Letzteres kann nach abermaliger Filtration durch Zusatz von Ammoniak zerlegt werden.

Das Buxin bildet ein weisses, geruchloses, lockeres, amorphes, beim Reiben elektrisch werdendes, bitter schmeckendes, luftbeständiges, alkalisch reagirendes Pulver, welches bei 145 bis 148° C. zusammensintert und sich bei etwas höherer Temperatur verflüssigt. Es löst sich in etwa 6000 Thln. kalten und 1800 Thln. siedenden Wassers. In Aether, Chloroform, absolutem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Die Salze des Buxins sind nicht krystallisirbar.

Das Buxin und seine Salze haben bisweilen als Ersatz des Chinins beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

Parabuxin: $C^{24}H^{48}N^2O$, ist neben Buxin im *Buxus sempervirens* enthalten. Es ist in Aether unlöslich. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Aetzalkalien als weisse Gallerte gefällt. Sein Sulfat, welches in Alkohol unlöslich ist, bildet mikroskopische Nadeln. Das Buxinidin, welches ebenfalls in Aether unlöslich ist, und das Parabuxinidin, Basen, die auch im *Buxus sempervirens* vorkommen sollen, sind bisher nur wenig bekannt.

Sipirin wird ein zweites, bis jetzt kaum bekanntes Alkaloid der Rinde von *Nectandra Rodieï* genannt.

Taxin: $C^{37}H^{51}NO^{10}$, ist neben dem stickstofffreien, krystallisirbaren, bei 86 bis 87° C. schmelzenden Milossin in den Nadeln und den Früchten von *Taxus baccata* enthalten. Zur Darstellung des Taxins extrahirt man die Taxusnadeln mit Aether, schüttelt den ätherischen Auszug mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und fällt aus letzterer Lösung das Alkaloid mit Ammoniak. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis schliesslich die Base rein weiss ausfällt. Vorsichtig getrocknet, bildet das Taxin ein weisses, amorphes, bei 82° C. schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Taxin mit purpurvioletter, Froehde'sches Reagens mit rothvioletter Farbe. Die Salze des Taxins besitzen nur eine geringe Krystallisationsfähigkeit.

Lobeliin: $C^{18}H^{23}NO^2$ (Lobelin), ist in dem Samen und in dem Kraut von *Lobelia inflata* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahirt man diese Pflanzentheile mit essigsäurehaltigem Wasser, übersättigt diese Auszüge mit $NaHCO^3$ und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Durch Schütteln dieser Aetherauszüge mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Uebersättigen dieser Lösungen mit $NaHCO^3$ und erneutes Ausschütteln mit Aether kann das Lobeliin gereinigt werden. Das Lobeliin bildet ein schwach gelb gefärbtes, honigartiges, stark alkalisch reagirendes Liquidum, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether und Chloroform löslich ist. Das Lobeliin der Samen stimmt mit dem des Krauts der *Lobelia inflata* in der Zusammensetzung und in den Reactionen überein, ob jedoch beide Basen identisch sind, ist vorläufig unentschieden.

Concentrirte Schwefelsäure und Erdmann's Reagens färben das Lobeliin röthlich-gelb. Froehde'sches Reagens ruft zunächst eine braune, alsbald in ein intensives Grün übergehende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure färbt sich vorübergehend schön violett.

Das salzsaure Lobeliin: $C^{18}H^{23}NO^2, HCl + H^2O$ (aus dem Kraut) bildet farblose Nadeln; das Platindoppelsalz: $(C^{18}H^{23}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$, warzenförmige Krystalle. Das Lobeliinplatinchlorid: $(C^{18}H^{23}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O$ (aus den Samen) scheidet sich in büschelförmigen Nadeln ab.

Alkaloide der Solanaceen.

Aus Pflanzen der Familie der Solanaceen sind bis jetzt isolirt worden: **Nicotin**: $C^{10}H^{14}N^2$ (siehe S. 1271), **Atropin**: $C^{17}H^{23}NO^3$, **Hyoscyamin**: $C^{17}H^{23}NO^3$, **Pseudohyoscyamin**: $C^{17}H^{23}NO^3$, **Scopolamin**: $C^{17}H^{21}NO^4$, **Apoatropin**: $C^{17}H^{21}NO^2$, **Belladonnin**: $C^{17}H^{21}NO^2$, **Solanin**: $C^{42}H^{75}NO^{15}$, **Dulcamarin** (?) und **Lycin**: $C^5H^{11}NO^2$.

Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$.

Moleculargewicht: 289.

(In 100 Theilen, C: 70,59; H: 7,96; N: 4,84; O: 16,61.)

Syn.: *Atropinum*, *Daturinum*, Daturin.

Geschichtliches. Das Atropin wurde als der wirksame Bestandtheil der Belladonnapflanze im Jahre 1831 von **Mein** und unabhängig davon im Jahre 1833 von **Geiger** und **Hesse** entdeckt. In dem gleichen Jahre fanden die letzteren Forscher das Atropin auch im Stechapfelsamen auf, bezeichneten jedoch die betreffende Base als **Daturin**. Die Identität von Atropin und Daturin, welche zuerst von **Planta** erkannt wurde, ist in der neueren Zeit durch umfangreiche Versuche bestätigt worden.

Vorkommen. Die **Hauptmenge** der in den Blättern, Früchten, Samen und besonders den Wurzeln (bis 0,5 Proc.) von *Atropa Belladonna*, sowie in den verschiedenen Theilen, vornehmlich in den Samen (bis 0,2 Proc.) von *Datura Stramonium* enthaltenen Alkaloide bildet nicht das Atropin, wie bis vor Kurzem angenommen wurde, sondern das Hyoscyamin. Das bei der Darstellung der Alkaloide aus diesen Pflanzentheilen gewonnene Atropin entsteht im Wesentlichen erst hierbei durch moleculare Umlagerung von Hyoscyamin. Mehrjährige, frische Belladonnawurzel scheint jedoch auch Atropin präformirt neben Hyoscyamin zu enthalten. Die wild wachsenden Pflanzen sind meist etwas alkaloidreicher, als die cultivirten. Ob in den Samen von *Datura arborea* und in anderen Species der Gattung *Datura*, ebenso in den Samen von *Hyoscyamus niger*, sowie in den Wurzeln und in dem Kraut der verschiedenen Scopoliaarten Atropin **präformirt** vorkommt, ist noch zweifelhaft.

Bildung. Atropin entsteht durch moleculare Umlagerung, wenn Hyoscyamin 6 Stunden lang auf 110° C., am besten im luftverdünnten Raum, erhitzt wird, sowie bei mehrstündigem Stehen einer alkoholischen, mit etwas Natronlauge versetzten Lösung von Hyoscyamin. Atropin wird ferner gebildet beim längeren Erwärmen von tropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure im Wasserbad:

$$\underset{\text{Tropasaures Tropin}}{C^8H^{15}NO, C^9H^{10}O^3} = H^2O + \underset{\text{Atropin.}}{C^{17}H^{23}NO^3}$$

Findet zur Darstellung des tropasauren Tropins die gewöhnliche, inactive Tropasäure (s. S. 1007) Verwendung, so resultirt hierbei das mit dem naturellen Atropin identische **inactive Atropin**, wird dagegen hierzu Rechts-, bezüglich Links-Tropasäure verwendet, so entstehen die damit isomeren **Rechts-**, bezüglich **Links-Atropine** (s. unten).

Darstellung. Zur Darstellung des Atropins dient gewöhnlich die getrocknete, zwei- bis dreijährige, kurz vor dem Blühen gesammelte Wurzel der Belladonnapflanze oder der reife Samen des Stechapfels. Zu diesem Zweck

extrahirt man die fein gepulverten, frisch getrockneten Belladonnawurzeln zweimal bei mässiger Wärme mit Alkohol von 90 Proc., fügt den mit einander gemischten Auszügen etwas Calciumhydroxyd ($^1/_{25}$ vom Gewicht der angewendeten Wurzeln) zu und filtrirt die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen. Die auf diese Weise erzielten Auszüge werden hierauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, nach abermaligem Filtriren durch Destillation im Wasserbad von Alkohol befreit und der Destillationsrückstand, zur Entfernung von Fett, Harz etc., wiederholt mit Aether oder Petroleumäther ausgeschüttelt. Die derartig gereinigte Alkaloidlösung versetzt man alsdann mit Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction, bezüglich bis zur beginnenden schmutzigen Trübung, wodurch sich bei mehrstündigem Stehen Harz, aber noch kein Atropin abscheidet, und fügt schliesslich nach abermaliger Filtration Kaliumcarbonat im Ueberschuss zu. Das nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Ort allmälig ausgeschiedene Rohatropin ist zu sammeln, abzupressen, zu trocknen, einige Male mit wenig Wasser anzurühren, jedesmal von Neuem abzupressen und endlich aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Zu letzterem Zweck löst man das gelblichweisse Rohatropin in Alkohol, versetzt die filtrirte Lösung mit Wasser bis zur eben beginnenden, bleibenden Trübung und überlässt die so erzielte Flüssigkeit nach der Klärung durch Zusatz einer kleinen Menge Alkohols in flachen Gefässen der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Verfahren der Umkrystallisation ist mit den ausgeschiedenen Krystallen und den schliesslich verbleibenden syrupösen Mutterlaugen (bei letzteren nöthigenfalls nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure und erneutem, fractionirtem Fällen durch Kaliumcarbonat) so oft zu wiederholen, bis das Atropin in glänzenden, farblosen, spiessigen Krystallen resultirt. Die geringen Mengen von unverändertem Hyoscyamin, Apoatropin, Belladonnin und vielleicht von noch anderen Basen, welche in der Belladonnawurzel enthalten sind, bleiben in den Mutterlaugen. Das Gleiche gilt von dem Tropin (s. unten), welches sich meist in geringer Menge bei der Darstellung des Atropins durch Spaltung des letzteren bildet, vielleicht auch bereits fertig gebildet in der Belladonnawurzel enthalten ist. Sollte das Rohatropin bei der ersten fractionirten Fällung durch Kaliumcarbonat noch nicht in genügender Reinheit — von gelblichweisser Farbe — abgeschieden werden, so ist dasselbe vor der Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen und nach der Filtration von Neuem durch Kaliumcarbonat fractionirt zu fällen.

Das Umkrystallisiren des durch fractionirte Fällung möglichst gereinigten Atropins kann auch aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin geschehen.

Die Darstellung von Atropin aus den Samen des Stechapfels, des sogenannten Daturins, ist in gleicher Weise auszuführen, wie die aus der Belladonnawurzel.

Aus den alkalischen Mutterlaugen lässt sich das darin noch enthaltene Atropin in der Weise gewinnen, dass man dieselben mit einem gleichen Volum Aether ausschüttelt und der ätherischen Lösung das Atropin durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, wieder entzieht. Die so erzielte Lösung ist alsdann nöthigenfalls durch etwas reine Thierkohle zu entfärben, hierauf von Neuem mit Kaliumcarbonat alkalisch zu machen, abermals mit Aether auszuschütteln und schliesslich die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

In einer ähnlichen Weise wie aus den Mutterlaugen kann auch das Atropin aus der frischen Belladonnapflanze oder deren frischer Wurzel gewonnen werden. Zu diesem Zweck werden 20 Thle. frischen, in der Blüthe stehenden Belladonna-

krauts oder nur der frischen Wurzel mit 1 Thl. Wasser in einem steinernen Mörser zerstossen, alsdann ausgepresst und dieselben Operationen mit 3 Thln. Wasser wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden hierauf bis auf etwa 80° C. erwärmt, colirt, bei mässiger Wärme bis auf 2 Thle. eingedampft und mit 4 Thln. Alkohol gemischt. Nach 24stündigem Stehen wird die Mischung colirt, nach dem Absetzen filtrirt, durch Destillation vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Die weitere Behandlung dieser ätherischen, bezüglich Chloroformauszüge geschieht, wie oben erörtert.

Eigenschaften. Das gewöhnliche, naturelle Atropin bildet farblose, geruchlose, durchscheinende, glänzende, oft mehrere Millimeter lange, säulenförmige oder spiessige Krystalle, oder zu Büscheln vereinigte, glänzende Nadeln. Es schmilzt bei 115 bis 115,5° C. zu einer farblosen, beim Erkalten allmälig wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen findet unter Entwickelung alkalisch reagirender Dämpfe tiefer greifende Zersetzung statt. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich (etwa 1 : 600), etwas mehr wird es von kochendem Wasser aufgelöst, ohne dass sich jedoch beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung etwas wieder ausscheidet. Eine derartige Lösung reagirt stark alkalisch, so dass sogar Phenolphtaleïn geröthet wird, und besitzt einen unangenehmen bitteren, lange anhaltenden Geschmack. In Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Atropin sehr leicht löslich, weniger in Aether (1 : 50) und Benzol (1 : 50), kaum in Petroleumäther. Das naturelle Atropin ist eine sehr schwach linksdrehende Base; nach Hesse ist in alkoholischer Lösung $\alpha_D = -0,4^0$, nach Will und Bredig $-1,89^0$. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich in geringer Menge.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Atropin ohne Färbung auf; beim Erwärmen tritt eine Braunfärbung ein. Erwärmt man einige Milligramm Atropin oder Atropinsalz mit concentrirter Schwefelsäure, bis sich die Mischung anfängt braun zu färben, und fügt vorsichtig alsdann sogleich ein gleiches Volum Wasser zu, so entwickelt die aufschäumende Flüssigkeit einen süsslichen, an Schlehen- und an Spiräablüthe erinnernden Geruch. Sicherer gelingt diese für das Atropin charakteristische Reaction (mit weniger als 0,001 g), wenn man dasselbe zunächst in einem Reagensglas bis zum Auftreten weisser Nebel erhitzt, alsdann etwa 1,5 g concentrirte Schwefelsäure zufügt, die Mischung bis zur beginnenden Bräunung erwärmt und hierauf sofort vorsichtig etwa 2 g Wasser zusetzt. Fügt man zu der heissen Mischung ein Körnchen Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat, so entwickelt sich ein etwas anderer, mehr an Bittermandelöl erinnernder Geruch. Concentrirte Salpetersäure löst das Atropin zwar ohne Färbung auf, jedoch führt sie dasselbe unter Abspaltung von Wasser in Apoatropin: $C^{17}H^{21}NO^2$ (Atropamin), über. Dieselbe Verbindung, welche auch in den Mutterlaugen von der Atropindarstellung, vermuthlich als secundäres Product, enthalten ist, entsteht auch beim Lösen von Atropin- oder Hyoscyaminsulfat in concentrirter Schwefelsäure und sofortigen Eingiessen dieser Lösung in Wasser, sowie bei zweistündigem Kochen von Atropin oder Hyoscyamin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid. Diesen Reactionsproducten wird das Apoatropin, nach Uebersättigung derselben mit Kaliumcarbonat, durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Das Apoatropin bildet, aus Aether krystallisirt, farblose, bei 60 bis 62° C. schmelzende Prismen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt das Apoatropin in Tropin und Atropasäure (s. unten). Das Hydrochlorid, Hydrobromid und Hydrojodid des Apoatropins sind in Wasser schwer löslich und gut kry-

stallisirbar. Das in feinen Nadeln krystallisirende Golddoppelsalz schmilzt bei 110 bis 112° C. Durch nascirenden Wasserstoff wird das Apoatropin zu öligem Hydroapoatropin: $C^{17}H^{23}NO^2$, reducirt.

Dampft man eine Spur Atropin oder Atropinsalz in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ein, so verbleibt ein gelblicher Rückstand, welcher beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge (1 : 10) eine intensiv violette Färbung annimmt (Vitali*).

Rauchende Salzsäure spaltet das Atropin, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und vollständig bei 100 bis 130° C., in Tropin: $C^8H^{15}NO$, und in Tropasäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1007):

$$C^{17}H^{23}NO^3 + H^2O = C^8H^{15}NO + C^9H^{10}O^3.$$

Ein Theil der gebildeten Tropasäure geht durch Abspaltung von Wasser in Atropa- und in Isoatropasäure (s. S. 1026) über.

Das Tropin: $C^8H^{15}NO$, bildet weisse, seidenglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 63° C. schmelzende, unzersetzt flüchtige (bei 230° C.), hygroskopische Nadeln von stark alkalischer Reaction. Während das Atropin und seine Salze die Pupille stark erweitern, wenn sie in Lösung dem Auge applicirt werden, besitzt das Tropin und seine Salze diese Eigenschaft nicht. Das Tropin ist eine starke einsäurige, und zwar tertiäre Base, deren Salze meist krystallisirbar sind. Wird das Tropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 150° C., oder mit rauchender Salzsäure auf 180° C., oder mit verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure auf 220° C. erhitzt, so wird es unter Abspaltung von Wasser in Tropidin: $C^8H^{13}N$, übergeführt. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Anhydroecgonin (s. Cocaïn) mit starker Salzsäure auf 280° C. Letzteres ist ein farbloses, coniinartig riechendes, bei 162 bis 163° C. siedendes Oel von 0,9665 specif. Gewicht bei 0°. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur geht das Tropidin zum Theil wieder in Tropin über. Zinkstaub und verdünnte Salzsäure reduciren das Tropidin zu Hydrotropidin: $C^8H^{15}N$, einer farblosen, stark alkalischen, in Wasser wenig löslichen Flüssigkeit, die bei 167 bis 169° C. siedet. Durch Destillation von salzsaurem Hydrotropidin entsteht CH^3Cl und Norhydrotropidin: $C^7H^{13}N$, eine krystallinische, bei 161° C. siedende Masse, welche bei der Destillation mit Zinkstaub α-Aethyl-Pyridin: $C^5H^4N.C^2H^5$, liefert.

Das Tropidin verbindet sich direct mit CH^3J zu krystallisirbarem Tropidinmethyljodid: $C^8H^{13}N.CH^3J$, welches durch feuchtes Silberoxyd in Tropidinmethylhydroxyd: $C^8H^{13}N.CH^3.OH$, verwandelt wird. Wird die wässerige Lösung letzterer Verbindung gekocht, so geht dieselbe in α-Methyl-Tropidin: $C^8H^{12}(CH^3)N$, über, ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches bei 150° C. in das damit isomere, bei 204 bis 205° C. siedende β-Methyl-Tropidin: $C^8H^{12}(CH^3)N$, übergeführt wird. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird letztere Base in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, und Tropylen: $C^7H^{10}O$ (Tetrahydrobenzaldehyd), gespalten. Die gleichen Verbindungen entstehen auch, wenn Tropidinmethyljodid: $C^8H^{13}N.CH^3J$, direct mit Aetzkali destillirt wird. Das Tropylen ist eine nach Aceton und Bitter-

*) Strychnin liefert unter obigen Bedingungen, jedoch unter Anwendung alkoholischer Kalilauge von 4 Proc., eine leicht vergängliche Violettfärbung. Veratrin liefert bei der Vitali'schen Reaction einen gelben Rückstand, der durch alkoholische Kalilauge rothviolett bis orangeroth gefärbt wird. Ueber das Verhalten des Pseudoaconitins s. S. 1315.

mandelöl riechende Flüssigkeit, die bei 187° C. siedet. Mit Dimethylamin verbindet es sich allmälig zu β-Methyltropin: $C^8H^{14}(CH^3)NO$. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht das Tropylen in Benzaldehyd und Benzoësäure über.

Mit Brom im Ueberschuss auf 180° C. erhitzt, liefert das Tropidin Aethylenbromid, Dibrompyridin: $C^5H^3Br^2N$, Brommethyl und Bromwasserstoff.

Kaliumpermanganat führt das Tropin in alkalischer Lösung in Tropigenin: $C^7H^{13}NO$, über, eine secundäre Base, welche in farblosen, unzersetzt flüchtigen, bei 161° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, die leicht löslich in Wasser und in Alkohol sind. Durch Kaliumpermanganat im Ueberschuss werden Oxalsäure, Ammoniak und Kohlensäure gebildet. Chromsäure oxydirt, bei Gegenwart von Schwefelsäure, das Tropin zu Tropinsäure: $C^6H^{11}N(CO.OH)^2$, die in farblosen, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol und in Aether unlöslichen Nadeln krystallisirt. Die Tropinsäure schmilzt unter Zersetzung bei 220° C. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,25 verwandelt bei 100° C. das Tropin in Nitrotropeïn: $C^8H^{14}(NO^2)NO$. Letzteres bildet ein allmälig krystallisirendes Oel.

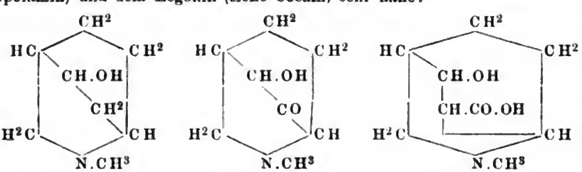
Mit Natronkalk erhitzt, liefert das Tropin Methylamin, Wasser und Tropyliden: C^7H^8, eine bei 114° C. siedende Flüssigkeit. Glatter erfolgt die Ueberführung des Tropins in Tropyliden bei der Destillation des Methyltropin-Methyljodids: $C^8H^{14}(CH^3)NO.CH^3J$, mit starker Kalilauge:

$$C^8H^{14}(CH^3)NO.CH^3J + KOH = C^7H^8 + N(CH^3)^3 + KJ + 2H^2O.$$

Das Methyltropin-Methyljodid resultirt bei der Einwirkung von CH^3J auf das ölige, bei 243° C. siedende α-Methyltropin: $C^8H^{14}(CH^3)NO$, eine Base, welche durch Destillation von Tropinmethylhydroxyd: $C^8H^{15}NO.CH^3.OH$ (des Einwirkungsproducts von feuchtem Silberoxyd auf das Additionsproduct des Tropins mit Methyljodid: $C^8H^{15}NO.CH^3J$), erhalten wird.

Wird das tropasaure Tropin: $C^8H^{15}NO$, $C^9H^{10}O^3$, längere Zeit mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure im Wasserbad erwärmt, so geht dasselbe unter Abspaltung von Wasser wieder in Atropin über (s. S. 1329). Die Tropinsalze der Benzoësäure, Salicylsäure, Mandelsäure etc. verhalten sich ähnlich wie das der Tropasäure; die aus denselben durch Wasserabspaltung erzeugten Verbindungen werden als Tropeïne (s. unten) bezeichnet.

Das Tropin steht in seiner chemischen Constitution dem Scopolin (siehe Scopolamin) und dem Ecgonin (siehe Cocain) sehr nahe:



Tropin Scopolin Ecgonin.

Das Atropin ist zu betrachten als Tropin, in welchem das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch das Radical der Tropasäure $C^9H^9O^2$ oder $C^6H^5-CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2.OH}{CO-}$ ersetzt ist.

Wird das Atropin mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich Benzoësäure. Chlor und Brom wirken zersetzend auf das Atropin ein. Jod-Jodkalium ruft

in der wässerigen Lösung der Atropinsalze einen rothbraunen Niederschlag hervor, der sich nach einiger Zeit in blaugrüne, metallglänzende Blättchen von jodwasserstoffsaurem Atropintetrajodid: $C^{17}H^{23}NO^3J^4$, HJ, verwandelt. Wird eine ätherweingeistige Lösung von Atropin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich krystallinisches Atropinäthyljodid: $C^{17}H^{23}NO^3, C^2H^5J$, ab, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd syrupförmiges Atropinäthylhydroxyd: $C^{17}H^{23}NO^3 . C^2H^5 . OH$, gebildet wird. Das Atropin trägt somit den Charakter einer tertiären Base (s. S. 663).

Durch längeres Kochen mit Barythydratlösung wird das Atropin in Tropin und Atropasäure (s. S. 1026) gespalten:

$$C^{17}H^{23}NO^3 = C^8H^{15}NO + C^9H^8O^2.$$

In ähnlicher Weise wirkt auch kochende Natronlauge und zum Theil auch Wasser, wenn es mit Atropin längere Zeit auf 130° C. erhitzt wird. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Atropin und seine Salze durch Einwirkung von Wasser und Luft allmälig eine Zersetzung.

Erwärmt man ein Körnchen Atropin (0,001 g) mit 2 ccm einer 5procentigen Quecksilberchloridlösung in 50procentigem Alkohol gelinde, so findet eine Abscheidung von Quecksilberoxyd statt (Gerrard).

Nachweis des Atropins in toxikologischen Fällen. Bei der Abscheidung des Atropins in toxikologischen Fällen ist die Anwendung ätzender Alkalien und alkalischer Erden, sowie starker Mineralsäuren zu vermeiden, da hierdurch eine theilweise Spaltung des Atropins in Tropin etc. bewirkt werden kann. Es ist ferner zu beachten, dass beim Abdampfen von wässerigen und amylalkoholischen Atropinlösungen sich kleine Mengen der freien Base verflüchtigen können. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält sich das Atropin in folgender Weise: Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in 0,5 ccm einer 1 : 1000 bereiteten salzsauren Lösung keine Fällung mehr; bei einer Verdünnung von 1 : 100 scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid allmälig monokline Krystalle von Atropinplatinchlorid, durch Pikrinsäure (im Ueberschuss) gelbe Blättchen von pikrinsaurem Atropin ab. Lösungen von Goldchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure und Jod-Jodkalium bewirken noch in einer Verdünnung von 1 : 1000; Jod-Jodkalium und Phosphomolybdänsäure sogar noch in einer solchen von 1 : 10 000 (bei 0,5 ccm) Fällungen. Da es, vielleicht mit Ausnahme der Vitali'schen Reaction (siehe S. 1332), an empfindlichen chemischen Atropinreactionen fehlt, so ist in toxikologischen Fällen in erster Linie das charakteristische Verhalten desselben gegen die Pupille des Auges zum Nachweis zu benutzen. Die Pupillenerweiterung tritt noch durch einen Tropfen einer 1 : 130 000 verdünnten Atropinlösung ein.

Das Atropin findet in Gestalt seiner Salze als Mydriaticum in der Augenheilkunde Verwendung.

Zur quantitativen Bestimmung von Atropin und Hyoscyamin im *Extractum Belladonnae* und im *Extractum Hyoscyami* verfahre man, unter Anwendung von je 2 g Extract, wie bei der Bestimmung des Strychnins im *Extractum Strychni* (vergl. S. 1284, I.). 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure oder $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,00289 g Atropin oder Hyoscyamin. Gutes *Extractum Belladonnae* enthält etwa 1,4 Proc., gutes *Extractum Hyoscyami* etwa 0,8 Proc. Alkaloide (Hyoscyamin, bez. Atropin).

Die quantitative Bestimmung von Atropin und Hyoscyamin in den Belladonnablättern oder -Wurzeln ist, unter Anwendung von je 15 g

des feinen Pulvers, in ähnlicher Weise auszuführen, wie bei der Bestimmung des Strychnins in dem *Semen Strychni* (s. S. 1285).

Salze des Atropins.

Das Atropin ist eine starke, einsäurige Base, welche die Säuren neutralisirt. Die hierbei entstehenden Salze sind in Wasser und in Alkohol löslich, nicht dagegen in Aether. Die Salze des Atropins zeichnen sich meist nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Ihre wässerigen Lösungen erleiden bei längerer Aufbewahrung eine Zersetzung.

Salzsaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl, bildet feine, weisse, nadelförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Darstellung desselben entspricht der des Sulfats. Mit Platinchlorid vereinigt es sich zu wohl ausgebildeten, monoklinen Krystallen $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4$, wenn die mit Platinchlorid versetzte Lösung (1 : 100) der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Mit Goldchlorid liefert es ein gelbes, nicht glänzendes, warzenförmiges, bei 136 bis 138° C. schmelzendes, in kochendem Wasser ölig erweichendes Doppelsalz: $C^{17}H^{23}NO^3, HCl + AuCl^3$.

Atropinsulfat: $(C^{17}H^{23}NO^3)^2H^2SO^4$.

Moleculargewicht: 676.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{23}NO^3$: 85,50; H^2SO^4: 14,50.)

Atropinum sulfuricum.

Darstellung. 1 Thl. reiner Schwefelsäure wird unter sorgfältiger Vermeidung der Erwärmung mit 10 Thln. absoluten Alkohols gemischt und mit zerriebenem, zuvor sorgfältig gereinigtem, krystallisirtem, bei 115 bis 115,5° C. schmelzendem Atropin (etwa 6 Thln.) genau neutralisirt. Die so erzielte klare Lösung wird alsdann in einem verschliessbaren, gradwandigen Gefässe mit dem vierfachen Volumen wasserfreien Aethers überschichtet und an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. In dem Maasse, wie sich die beiden Flüssigkeitsschichten mit einander mischen, scheidet sich das Atropinsulfat krystallinisch ab. Der ausgeschiedene Krystallbrei ist schliesslich zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Aether zu waschen und bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen. Die Darstellung des Atropinsulfats kann auch in der Weise bewirkt werden, dass man das zu neutralisirende Atropin in wasserfreiem Aether löst und diese Lösung bis zur Neutralisation tropfenweise mit einem Gemisch von 1 Thl. reiner Schwefelsäure mit 10 Thln. absoluten Alkohols versetzt.

10 Thle. Atropin liefern der Theorie nach 11,69 Thle. Atropinsulfat.

Eigenschaften. Das Atropinsulfat bildet feine, rein weisse, undeutlich ausgebildete, meist zu mattweissen Conglomeraten vereinigte, nadelförmige Kryställchen oder ein rein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in etwa der gleichen Menge Wasser und absoluten Alkohols, sowie in der dreifachen Menge Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löst. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es kaum löslich. Die Lösungen des Atropinsulfats besitzen einen bitteren, anhaltend kratzenden Geschmack. Es schmilzt gegen 183° C.

Anwendung. Das Atropinsulfat ist dasjenige Atropinpräparat, welches in der Augenheilkunde fast ausschliesslich als Mydriaticum zur Anwendung gelangt.

Prüfung. Die verschiedenartige Wirkungsweise, welche besonders früher und zum Theil auch noch jetzt die im Handel befindlichen Atropinsulfate zeigen, ist im Wesentlichen auf kleinere oder grössere Beimengungen von Tropinsulfat, Apoatropinsulfat, Belladonninsulfat und vielleicht von Sulfaten noch anderer, in der Belladonna enthaltener Basen zurückzuführen, welche sich bei ungenügender Reinigung des als Ausgangsmaterial benutzten freien Atropins dem Atropinsulfat beimengen. Das unter den Belladonna- und Daturabasen vorkommende Hyoscyamin, welches, soweit bis jetzt bekannt, mindestens sehr ähnlich, wenn nicht ebenso wie das Atropin wirkt, dürfte kaum von Einfluss sein auf die Wirkungsweise der käuflichen Atropinsulfate. Auch die Gefahr einer Verunreinigung des Atropinsulfats mit Belladonninsulfat und Apoatropinsulfat ist ausgeschlossen, sobald zur Darstellung des Atropinsulfats nur eine Base zur Anwendung gelangt, die durch wiederholte Umkrystallisation zunächst in farblose, spiessige, bei 115 bis 115,5° C. schmelzende Krystalle verwandelt ist.

Die Reinheit des Atropinsulfats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die vollständige Flüchtigkeit und die klare und neutrale Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. Von reiner concentrirter Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst; eine solche mache sich auch nicht bemerkbar, wenn man zu dieser Lösung etwas Salpetersäure zufliessen lässt. Die wässerige Lösung des Präparats (1 : 60) werde durch Ammoniak nicht getrübt: Belladonnin und andere fremde Basen. Das sorgfältig im Exsiccator getrocknete Atropinsulfat schmelze gegen 183° C. Ein beträchtlicher Gehalt an Hyoscyaminsulfat würde den Schmelzpunkt erhöhen und das Drehungsvermögen verstärken. Reines Atropinsulfat zeigt in wässeriger Lösung nur eine sehr schwache Linksdrehung.

Versetzt man eine heisse, mit Salzsäure angesäuerte, wässerige Atropinsulfatlösung (1 : 50) mit Goldchlorid, so sollen sich beim Erkalten keine oder doch nur ganz vereinzelte glänzende Blättchen oder nadelförmige Krystalle von Hyoscyamingoldchlorid ausscheiden. Ueber die Eigenschaften des reinen Atropingoldchlorids s. S. 1335.

Valeriansaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3, C^5H^{10}O^2 + \frac{1}{2}H^2O$. *Atropinum valerianicum*, Atropinvalerianat. Zur Darstellung dieses Salzes löst man 28 g reinen Atropins und 10 g vollkommen entwässerter, bei 175° C. siedender Valeriansäure in 20 ccm absoluten Alkohols, mischt alsdann die klare Flüssigkeit mit der 10fachen Menge wasserfreien Aethers, stellt hierauf die Mischung in einem gut verschlossenen, gradwandigen Gefäss einige Zeit an einen möglichst kühlen Ort und setzt sie schliesslich einer Temperatur unter 0° aus. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind alsdann zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Aether abzuspülen und schliesslich bei möglichst niedriger Temperatur an einem völlig trockenen Ort zu trocknen.

Das valeriansaure Atropin bildet leicht zersetzbare, farblose, hygroskopische, feine Krystalle oder leichte, weisse, krystallinische Krusten, welche schwach nach Valeriansäure riechen. In Wasser und in Alkohol löst es sich in jedem Mengenverhältniss zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. In absolutem Aether ist es unlöslich. Es erweicht schon etwas über 20° C. und schmilzt bei 42° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder krystallinisch erstarrt.

Das Atropinvalerianat hat zeitweilig eine beschränkte Anwendung in der Augenheilkunde gefunden.

Salicylsaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3, C^7H^6O^3$, bereitet durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure mit Atropin, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser nicht gerade leicht lösliches Pulver.

Das Rechts-Atropin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$ (s. S. 1329), bildet weisse, glänzende, bei 110 bis 111° C. schmelzende Nadeln, die in ihrem chemischen und physiologischen Verhalten im Wesentlichen mit dem inactiven Atropin übereinstimmen, jedoch in Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenken. Das Golddoppelsalz scheidet sich zunächst ölig aus, lässt sich aber nach dem Erstarren durch Umkrystallisiren in glanzlose, tief gelbe, bei 146 bis 147° C. schmelzende Krystalle verwandeln.

Das Links-Atropin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$ (s. S. 1329), bildet ein weisses, krystallinisches, bei 111° C. schmelzendes Pulver, dessen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenken. Das Golddoppelsalz krystallisirt in glänzenden, bei 146° C. schmelzenden Schuppen. In seinem sonstigen Verhalten gleicht es im Wesentlichen dem inactiven Atropin.

Homatropin: $C^{16}H^{21}NO^{3}$.

Syn.: *Homatropinum*, Oxytoluyltropeïn.

Von den zahlreichen Tropeïnen (s. S. 1333) hat nur das Oxytoluyltropeïn oder Homatropin eine arzneiliche Anwendung gefunden. Dasselbe besitzt eine ebenso stark pupillenerweiternde Wirkung wie das Atropin, dieselbe geht jedoch bereits nach 12 bis 24 Stunden vorüber, wogegen die des Atropins etwa acht Tage anhält.

Zur Darstellung des Homatropins wird das Tropinsalz der Mandelsäure (s. S. 1006) mehrere Tage lang auf dem Wasserbad mit verdünnter Salzsäure erhitzt, alsdann die klare Lösung durch Kaliumcarbonat gefällt und das ausgeschiedene Oel durch Chloroform ausgeschüttelt:

$$\underset{\text{Mandelsaures Tropin}}{C^{8}H^{15}NO, C^{8}H^{8}O^{3}} = H^{2}O + \underset{\text{Homatropin.}}{C^{16}H^{21}NO^{3}}$$

Zur weiteren Reinigung führt man das nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Oel, nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure, durch Fällung mittelst Goldchlorid-, bezüglich Pikrinsäurelösung in das Golddoppelsalz, bezüglich in das Pikrat des Homatropins über, reinigt diese Verbindungen durch Umkrystallisation aus heissem Wasser und scheidet daraus schliesslich die Base wieder ab. Aus der reinen Goldverbindung lässt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff leicht das reine Homatropinchlorhydrat gewinnen. Aus dem Pikrat kann die freie Base durch Lösen in so viel heissen Wassers, dass das Salz in der Kälte gelöst bleibt, Versetzen der Lösung mit überschüssigem Kaliumcarbonat und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Chloroform leicht abgeschieden werden. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung mittelst frisch geglühten Kaliumcarbonats und Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibt das Homatropin als ein Oel, welches nur sehr schwer in Krystalle verwandelt werden kann. Letztere bilden farblose, bei 93,5 bis 98,5° C. schmelzende, hygroskopische Prismen. Das Homatropin und seine Salze liefern die Vitali'sche Reaction (s. S. 1332) ebenfalls, jedoch ist die Violettfärbung etwas weniger beständig als beim Atropin.

Das bromwasserstoffsaure Homatropin: $C^{16}H^{21}NO^{3}$, HBr, lässt sich leicht krystallinisch erhalten, so dass es direct aus der rohen Base dargestellt werden kann. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es farblose, zu Warzen vereinigte, in Wasser leicht lösliche Krystallgruppen.

Die Reinheit des Homatropinhydrobromids ergiebt sich durch das Aeussere, die Flüchtigkeit, sowie die klare, farblose und neutrale Löslichkeit in Wasser.

Auch das salzsaure Homatropin kann nach längerem Stehen aus sehr concentrirter Lösung krystallisirt erhalten werden. Das Golddoppelsalz, $C^{16}H^{21}NO^3, HCl + AuCl^3$, scheidet sich meist ölig ab, erstarrt aber bald krystallinisch und lässt sich dann aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Das Homatropinsulfat: $(C^{16}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4$, wird entsprechend dem Atropinsulfat dargestellt. Es bildet seidenglänzende Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt werden können.

Hyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$.

Das Hyoscyamin ist im Jahre 1833 von Geiger und Hesse entdeckt und später besonders von Reichard und Höhn, sowie von Ladenburg und Anderen näher untersucht worden.

Das Hyoscyamin findet sich neben Scopolamin (s. dort), sowie dem mit ihm isomeren Pseudohyoscyamin und vielleicht auch neben Atropin in den Samen und den Blättern von *Hyoscyamus niger*, sowie in der Wurzel von *Scopolia atropoides*, *Sc. carniolica* und *Sc. japonica*. Es kommt ferner vor in den Blättern (nur in gewissen Sorten) der *Duboisia myoporoides* (Duboisin), in der Belladonnawurzel und in dem Stechapfelsamen (vergl. S. 1329), in der Wurzel von *Scopolia Hlardnackiana*, sowie in dem Kraut von *Anisodus luridus*. Auch in *Lactuca sativa* und *L. virosa* sollen zur Zeit der Blüthe kleine Mengen von Hyoscyamin vorkommen.

Die Darstellung des Hyoscyamins geschieht aus dem Bilsenkrautsamen in einer ähnlichen Weise, wie die des Atropins aus der Belladonnawurzel (s. S. 1329). Da das Hyoscyamin durch Kaliumcarbonat nicht vollständig ausgefällt wird, so ist zur vollständigen Gewinnung desselben die alkalische Mutterlauge wiederholt mit Aether oder Chloroform auszuschütteln (vergl. S. 1330).

Das Hyoscyamin krystallisirt in farblosen, lockeren, seidenglänzenden, bei 108,5° C. schmelzenden, alkalisch reagirenden (Phenolphtaleïn röthenden) Nadeln. Sein Krystallisationsvermögen ist geringer als das des Atropins. In Wasser und verdünntem Alkohol ist es löslicher als jenes, es verbleibt daher bei der Atropindarstellung aus Belladonna und Datura in den Mutterlaugen. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich bisweilen als Gallerte ab. In Aether und Chloroform ist das Hyoscyamin leicht löslich. Die Lösungen des Hyoscyamins drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links: $[\alpha]_D = -20,97^0$. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, sowie gegen heisse concentrirte Schwefelsäure und Wasser, gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge (Vitali'sche Reaction) und gegen alkoholische Quecksilberchloridlösung (vergl. Atropin) verhält sich das Hyoscyamin im Wesentlichen ebenso wie das Atropin. Auch in der Wirkungsweise als Mydriaticum unterscheidet es sich nicht wesentlich davon. Durch Erhitzen mit Salzsäure, sowie beim Kochen mit Barytwasser wird das Hyoscyamin ebenso wie das Atropin in Tropin (früher Hyoscin genannt) und in Tropasäure (Hyoscinsäure), bezüglich Atropasäure gespalten. Die Salze des Hyoscyamins sind krystallisirbar. Das Hyoscyaminsulfat $(C^{17}H^{23}NO^3)^2H^2SO^4 + 2H^2O$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, leicht löslichen, bei 206° C. schmelzenden Nadeln; das Hyoscyaminhydrobromid: $C^{17}H^{23}NO^3, HBr$, krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in derben Krystallen. Das Platindoppelsalz: $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4$, krystallisirt in Formen des triklinen Systems. Versetzt man die concentrirte Lösung des salzsauren Hyoscyamins mit Goldchlorid, so scheidet sich zunächst ein Niederschlag aus, der sehr bald krystallinisch wird. Durch Umkrystalli-

siren aus heissem Wasser lässt sich derselbe leicht in goldgelbe, **stark glänzende**, bei 160 bis 162° C. schmelzende Blätter: $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl + $AuCl^3$, verwandeln, die in kochendem Wasser nicht schmelzen und deren Lösung weder beim Kochen noch am Licht reducirt wird.

Ueber die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin s. S. 1329.

Pseudohyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$, findet sich nach **E. Merck** neben Hyoscyamin und Scopolamin in den Blättern von *Duboisia myoporoïdes*. Zur Darstellung desselben wird das durch Krystallisation möglischst von Hyoscyamin und Scopolamin befreite Rohalkaloid in Chloroform gelöst und dieser Lösung viel Aether zugesetzt. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich dann allmälig das Pseudohyoscyamin in kleinen, etwas gelb gefärbten, bei 133 bis 134° C. schmelzenden Nadeln ab, welche schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform sind. Diese Lösungen sind linksdrehend. Das Golddoppelsalz: $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl + $AuCl^3$, bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 176° C. schmelzen und sich in heissem Wasser leicht lösen. Das Platindoppelsalz: $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, krystallisirt in federartig gruppirten, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Durch Kochen mit Barytwasser wird das Pseudohyoscyamin in Atropasäure (s. S. 1026) und in eine mit dem Tropin: $C^8H^{15}NO$, isomere Base gespalten.

Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^4 + H^2O$.

Die Mutterlaugen, welche bei der Darstellung des Hyoscyamins aus Bilsenkrautsamen und aus Stechapfelsamen resultiren, enthalten eine schwer krystallisirbare, in naher Beziehung zum Atropin und Hyoscyamin stehende Base, das **Scopolamin** *). Das Scopolamin findet sich in beträchtlicher Menge auch in gewissen Sorten von Duboisiablättern, sowie in kleinerer Menge in der Wurzel von *Scopolia japonica*, *Sc. carniolica* und *Sc. atropoides*. Auch die Wurzel von *Atropa Belladonna* scheint sehr geringe Mengen von Scopolamin zu enthalten. Zur Isolirung dieses Alkaloids führt man jene Mutterlaugen durch Sättigung mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure in Hydrobromide, bezüglich Hydrojodide über und reinigt die bei längerem Stehen, namentlich nach Zusatz von absolutem Alkohol, sich allmälig ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Aus diesen Salzen kann dann die freie Base, wie unten angegeben ist, gewonnen werden. Das Scopolamin kann aus jenen Mutterlaugen auch durch Ansäuern derselben mit Salzsäure und fractionirtes Fällen der zuvor mit Wasser verdünnten Lösungen mit Goldchlorid gewonnen werden. Hierbei wird zunächst nur das sehr schwer lösliche Scopolamingoldchlorid abgeschieden. Durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Wasser gelingt es alsdann leicht, das schwerer lösliche, in gut ausgebildeten, glänzenden, breiten, gelben Prismen (Schmelzp. 210 bis 214° C.) krystallisirende **Scopolamingoldchlorid**: $C^{17}H^{21}NO^4$, HCl + $AuCl^3$, von dem beigemengten, leichter löslichen, in den Mutterlaugen verbleibenden Hyoscyamin- und Atropingoldchlorid zu trennen. Nach dem Zerlegen des Scopolamingoldchlorids mit Schwefelwasserstoff, Versetzen der concentrirten Lösung des dabei resultirenden Hydrochlorids mit Kaliumcarbonat, Ausschütteln der

---

*) Die von **Ladenburg** mit dem Namen **Hyoscin** bezeichnete, mit dem Atropin und Hyoscyamin isomere Base: $C^{17}H^{23}NO^3$, konnte bisher weder aus Hyoscyamussamen, noch aus Scopoliawurzel isolirt werden. Ob daher ein derartiges Alkaloid wirklich existirt, ist zweifelhaft.

Mischung mit Chloroform und Abdestilliren des letzteren Lösungsmittels verbleibt das Scopolamin als ein zäher, schwer krystallisirender Syrup. Durch Krystallisation aus Aether lässt sich das Scopolamin auch in compacte farblose, bei 59° C. schmelzende Krystalle verwandeln. Die qualitativen Reactionen des Scopolamins: Verhalten gegen heisse, concentrirte Schwefelsäure und Wasser und gegen die Vitali'sche Reaction (s. Atropin), sind denen des Hyoscyamins und Atropins sehr ähnlich. Auch die mydriatische Wirkung des Scopolamins ist mindestens ebenso stark wie die des Atropins.

Wird das krystallisirte Scopolamin über Schwefelsäure aufbewahrt, so verwandelt es sich, unter Abgabe von Wasser, in eine amorphe, farblose, durchsichtige Masse. Das Scopolamin ist in Wasser nur wenig löslich, von Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren wird es leicht gelöst. Die alkoholische Lösung ist stark linksdrehend. Wird dieselbe mit etwas Natronlauge versetzt, so geht das Scopolamin in eine optisch fast inactive, damit isomere Base über. Letztere scheint zu dem naturellen, stark linksdrehenden Scopolamin in einer ähnlichen Beziehung zu stehen, wie das Hyoscyamin zum Atropin.

Wird das Scopolamin längere Zeit mit Barytwasser gekocht, so wird es in Scopolin: $C^8H^{13}NO^2$, und Atropasäure: $C^9H^8O^2$ (s. S. 1026), gespalten:

$$C^{17}H^{21}NO^4 = C^8H^{13}NO^2 + C^9H^8O^2.$$

Das Scopolin: $C^8H^{13}NO^2$ (vergl. S. 1333), bildet farblose, nadelförmige, bei 110° C. schmelzende Krystalle, welche unzersetzt flüchtig sind (Siedep. 241 bis 243° C.). Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Petroleumäther. Das Scopolin wirkt nicht mydriatisch. Sein Golddoppelsalz: $C^8H^{13}NO^3$, $HCl + AuCl^3$, bildet federbartartig gruppirte, bei 223 bis 225° C. schmelzende, gelbe Kryställchen; sein Platindoppelsalz: $(C^8H^{13}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + H^2O$, rothbraune, bei 228 bis 230° C. schmelzende, monokline Krystalle.

Gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure erweist sich das Scopolin sehr beständig. Kaliumpermanganat führt es in Scopoligenin: $C^7H^{11}NO^2$, über, eine secundäre, in farblosen, sublimirbaren, bei 205,5° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Base, die leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Petroleumäther ist. Durch Destillation von Methylscopolinmethyljodid: $C^8H^{12}(CH^3)NO^2 . CH^3J$, welches entsprechend dem Methyltropinmethyljodid (s. S. 1333) darzustellen ist, mit Kalihydrat wird Trimethylamin und ein ketonartiger, wenig beständiger Körper $C^7H^8O^2$ gebildet. Wird das Scopolin mit organischen Säureanhydriden erhitzt, so entstehen ätherartige, den Tropeïnen (siehe S. 1333) entsprechende Verbindungen „Scopoleïne“.

Das Scopolaminsulfat: $(C^{17}H^{21}NO^4)^2H^2SO^4$, und das Scopolaminhydrochlorid: $C^{17}H^{21}NO^4$, $HCl + 2H^2O$, bilden farblose, nadelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Scopolaminhydrojodid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HJ, scheidet sich aus Wasser in compacten, prismatischen Krystallen aus, die mässig leicht in Wasser löslich sind.

Scopolaminhydrobromid: $C^{17}H^{21}NO^4$, $HBr + 3H^2O$ *).

Moleculargewicht: 438.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{21}NO^4$: 69,19; HBr: 18,49; H^2O: 12,32.)

Scopolaminum hydrobromicum.

Dieses, durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Salz wird durch Sättigung von Scopolamin mit wässeriger Bromwasserstoffsäure und langsames

*) Irrthümlicher Weise auch als Hyoscinhydrobromid bezeichnet.

Verdunsten dieser Lösung leicht erhalten. Dasselbe bildet grosse, farblose, glasglänzende, tafelförmig ausgebildete, rhombische Krystalle, welche sich leicht in Wasser zu einer sehr schwach sauer reagirenden, bitter und zugleich kratzend schmeckenden Flüssigkeit lösen. In Alkohol ist das Scopolaminhydrobromid schwerer löslich. Diese Lösungen sind linksdrehend; für wasserfreies Salz beträgt in wässeriger, 6,5 procentiger Lösung bei 15,8° C. $[\alpha]_D = -25^0, 43'$. Es kommen jedoch im Handel auch Scopolaminhydrobromide von schwächerem Drehungsvermögen vor. Ueber Schwefelsäure und bei 100° verliert das normale Salz sein Krystallwasser vollständig; die schwach drehenden Scopolaminhydrobromide geben über Schwefelsäure bisweilen jedoch nicht alles Krystallwasser ab. Das über Schwefelsäure und nöthigenfalls dann noch bei 100° entwässerte Salz sintert bei 182° C. zusammen, um gegen 190° C., unter Zersetzung, vollständig zu schmelzen.

Prüfung. Die Reinheit des Scopolaminhydrobromids ergiebt sich zunächst durch die Farblosigkeit, die gute Krystallausbildung, die Flüchtigkeit und die leichte Löslichkeit in Wasser mit sehr schwach saurer Reaction. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung (1 : 20) eine weisse Trübung hervor, die auf weiteren Zusatz wieder verschwindet. Ammoniak trübe die 1 : 60 bereitete wässerige Lösung nicht. Beim Trocknen über Schwefelsäure verliere es nahezu 12,3 Proc. an Gewicht.

Das in der Augenheilkunde ebenfalls angewendete, in den Blättern der australischen Solanee *Duboisia myoporoides* neben amorphen Basen enthaltene Duboisin ist im reinen Zustand, je nach der Sorte der Blätter, die zur Darstellung desselben diente, identisch mit Hyoscyamin oder mit Scopolamin.

Belladonnin: $C^{17}H^{21}NO^2$ (amorphes Apoatropin), findet sich als Umwandlungsproduct des Atropins, Hyoscyamins und Apoatropins in den letzten Mutterlaugen von der Atropin- und Atropinsulfatdarstellung. Das Belladonnin entsteht, wenn salzsaures Apoatropin, mit etwas Salzsäure befeuchtet, dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, sowie beim Kochen von Apoatropin mit verdünntem Barytwasser, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Belladonnin bildet eine farblose, firnissartige Masse, deren Salze nicht krystallisiren. Beim anhaltenden Kochen mit gesättigtem Barytwasser zerfällt es in Tropin: $C^8H^{15}NO$, und Atropasäure: $C^9H^8O^2$.

Das „käufliche Belladonnin“ scheint ein Gemisch von nicht krystallisirenden Basen der Belladonna mit eigentlichem Belladonnin und wechselnden Mengen von Tropin, Apoatropin, Atropin und vielleicht auch Hyoscyamin zu sein.

Ephedrin und Pseudoephedrin: $C^{10}H^{15}NO$, sind zwei isomere, in *Ephedra vulgaris helvetica*, bezüglich in einer anderen Ephedraart enthaltene, krystallisirbare Alkaloide, von denen ersteres bei 255° C. siedet, letzteres bei 116° C. schmilzt. Zur Darstellung des Ephedrins wird das Kraut der *Ephedra vulgaris*, *varietas helvetica* mit Alkohol extrahirt, das von Alkohol befreite Extract mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Chloroforms restirende Alkaloid wird zur Reinigung in das Hydrochlorid verwandelt und letzteres aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Das Pseudoephedrin wird in gleicher Weise aus einer anderen, nicht näher bezeichneten Ephedraart gewonnen.

Das Ephedrin bildet eine weisse krystallinische, bei 30° C. schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Masse, welche gegen 255° C. ohne Zersetzung siedet. Es ist eine secundäre Base, deren Salze krystallisirbar sind. Beim Kochen des Ephedringoldchlorids wird Methylamin,

Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Bei der directen Oxydation liefert es Benzoësäure, Oxalsäure und Methylamin. Wird das Ephedrin längere Zeit mit Salzsäure auf 180° C. erhitzt, so geht es in das bei 114° C. schmelzende Isoephedrin: $C^{10}H^{15}NO$, über. Ephedrin wirkt in 10procentiger, wässeriger Lösung seines krystallisirbaren Hydrochlorids (Schmelzp. 214,5° C.) mydriatisch.

Als Mydrin wird ein Gemisch aus 100 Thln. salzsauren Ephedrins und 1 Thl. salzsauren Homatropins bezeichnet.

Das Pseudoephedrin bildet farblose, bei 116° C. schmelzende Krystalle von schwachem, angenehmem Geruch. Es ist eine secundäre Base, welche sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Die Salze des Pseudoephedrins sind gut krystallisirbar. Kaliumpermanganat erzeugt daraus Benzoësäure und Methylamin. In 10procentiger wässeriger Lösung wirkt auch das Hydrochlorid des Pseudoephedrins (Schmelzp. 174° C.) mydriatisch.

In dem Kraut von *Ephedra monostachia* findet sich nach P. Spehr eine dem Ephedrin, Pseudoephedrin und Isoephedrin nahestehende Base, der jedoch die Formel $C^{13}H^{18}NO$ zukommen soll. Dieselbe soll in monoklinen, bei 112° C. schmelzenden Säulen krystallisiren und bei der Oxydation Benzoësäure liefern.

Das Mandragorin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$, der Mandragorawurzel scheint dem Hyoscyamin und Atropin nahe zu stehen.

Solanin: $C^{42}H^{75}NO^{15}$ *).

Das Solanin ist im Jahre 1821 von Desfosses in den Beeren von *Solanum nigrum* entdeckt und später von Zwenger und Kindt, sowie von Hilger und Martin und Anderen näher untersucht worden.

Das Solanin findet sich in den Knollen, den Blättern, den Früchten und besonders in den während der Frühlingsmonate hervorschiessenden Keimen der Kartoffel (*Solanum tuberosum*). Es kommt ferner vor in den verschiedenen Theilen des *Solanum Dulcamara*, des *S. lycopersicum* und des *S. sodomeum*, in den Früchten von *Solanum mammosum*, *S. verbascifolium*, *S. nigrum* und anderen Solanumarten. Ob die Wurzel von *Scopolia atropoides* und *Sc. japonica* Solanin enthält, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung des Solanins extrahirt man frische, nicht zu lange, zuvor zerkleinerte Kartoffelkeime bei mässiger Wärme mit Essigsäure oder Weinsäure enthaltendem Wasser, presst die Masse aus, filtrirt den durch Absetzenlassen geklärten Auszug und versetzt ihn alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Nach 24stündigem Stehen sammelt man den ausgeschiedenen Niederschlag, wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser, presst ihn aus und kocht ihn endlich wiederholt mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. aus. Das aus dem Filtrat auskrystallisirte Solanin ist durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Alkohol, eventuell unter Zusatz einer geringen Menge reiner Thierkohle zu reinigen.

Das Solanin bildet feine, weisse, glänzende, bitter schmeckende, schwach alkalisch reagirende Nadeln, welche bei 235° C. schmelzen. In Wasser ist das Solanin fast unlöslich, auch in kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich; reichlicher wird es von heissem Alkohol gelöst. Aether und Benzol lösen nur sehr geringe Mengen davon auf. Die heiss gesättigten Lösungen des Solanins in Alkohol oder Amylalkohol gelatiniren beim Erkalten. Concentrirte Schwefel-

*) $C^{42}H^{75}NO^{15}$ nach Hilger, $C^{43}H^{69}NO^{16}$ nach Zwenger und $C^{52}H^{93}NO^{18}$ nach Firbas.

säure löst das Solanin orangefarben auf, eine Färbung, die bei längerem Stehen oder bei gelindem Erwärmen in Braunroth übergeht. Erdmann'sches Reagens (s. S. 1261) löst es mit röthlichgelber, allmälig in Schmutzigroth und endlich in Violett übergehender Farbe. Froehde's Reagens (s. S. 1261) färbt sich mit Solanin zunächst gelbroth, dann vorübergehend kirschroth und endlich rothbraun. Fügt man zu der Lösung des Solanins in concentrirter Schwefelsäure tropfenweise Bromwasser (etwa ein gleiches Volumen) zu, so tritt eine rothe Streifung in der Flüssigkeit auf. Schichtet man die alkoholische Lösung des Solanins mit concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich an der Berührungsfläche eine rothe Zone.

Löst man Solanin in einigen Tropfen Selenschwefelsäure (0,3 g selensaures Natrium, 8 ccm Wasser, 6 ccm concentrirte Schwefelsäure) und erwärmt gelinde, so tritt bei darauf folgendem ruhigen Stehen eine schön himbeerrothe Färbung ein (noch bei 0,00003 g Solanin). Solanidin verhält sich ebenso. Vanadinschwefelsäure (1 Thl. vanidinsaures Ammonium in 1000 Thln. concentrirter Schwefelsäure) löst Solanin und Solanidin zunächst orangefarben, dann roth und schliesslich blauviolett.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure spalten das Solanin langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen in Traubenzucker (?) und in Solanidin: $C^{26}H^{41}NO^{2}$ (?).

Das gebildete salzsaure, bezüglich schwefelsaure Solanidin scheidet sich bei dieser Spaltung als schwer lösliches Krystallpulver ab. Das aus diesen Salzen durch Ammoniak frei gemachte und aus Aether umkrystallisirte Solanidin bildet feine, farblose, seidenglänzende, bei 208° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether löslich sind. Das Solanidin ist eine stärkere Base als das Solanin. Mit Säuren liefert es meist krystallisirbare, in Wasser schwer lösliche Salze. Bei längerer Berührung mit starker Salzsäure wird das Solanidin (auch das Solanin) in amorphes, hellgelbes Solanicin: $C^{50}H^{78}N^{2}O$ (?), und in ein in seinen Eigenschaften modificirtes Solanin verwandelt.

Kalihydrat zeigt weder im gelösten noch im geschmolzenen Zustand eine Einwirkung auf das Solanin. Das Solanin ist nur eine sehr schwache Base. Es löst sich leicht in Säuren auf und liefert damit gummiartige, nicht krystallisirende, in Wasser und in Alkohol lösliche Salze. Aus alkoholischer Lösung werden dieselben durch Aether gefällt.

Sowohl das Solanin als auch das Solanidin wirken als Gifte.

Bei dem Nachweis des Solanins in toxikologischen Fällen ist die Anwendung starker Mineralsäuren möglichst zu vermeiden. Von Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther wird es weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung aufgenommen; heisser Amylalkohol entzieht es sowohl der sauren als auch der alkalischen Lösung. Es zeigt das Solanin in dem Verhalten gegen Lösungsmittel eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Morphin, von dem es sich jedoch sowohl in dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, als auch in seinen Specialreactionen (siehe dort) wesentlich unterscheidet.

Zur Abscheidung des Solanins extrahirt man am geeignetsten das Untersuchungsobject mit weinsäurehaltigem Wasser, dampft den filtrirten Auszug nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zur Trockne ein, kocht den Rückstand mit Alkohol aus und filtrirt heiss ab. Ist die Menge des vorhandenen Alkaloids keine zu geringe, so gelatinirt der alkoholische Auszug beim Erkalten.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeigt nur Phosphomolybdänsäure das Solanin noch in sehr verdünnten Lösungen durch eine gelbe Fällung an.

Wird jedoch das Solanin durch Kochen mit Salzsäure zuvor in Solanidin verwandelt, so bewirkt die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien charakteristische Fällungen. Ueber das Verhalten gegen Schwefelsäure etc. siehe oben.

Solaneïn: $C^{52}H^{83}NO^{18}$ (?), nennt Firbas ein amorphes, in den Kartoffelkeimen vorkommendes Alkaloid.

Dulcamarin: $C^{65}H^{100}N^{2}O^{29}$ (?), ist von Wittstein ein neben Solanin in den Stengeln von *Solanum Dulcamara* vorkommen sollendes Alkaloid genannt worden. Dasselbe soll eine blassgelbe, durchsichtige, harzartige, spröde, schwach alkalisch reagirende Masse bilden von anfänglich sehr bitterem, hinterher süssem Geschmack.

Das als Lycin: $C^{5}H^{11}NO^{2}$, bezeichnete, in den Stengeln und Blättern des Teufelszwirns, *Lycium barbarum*, in den Wicken- und Baumwollensamen, sowie in *Solanum nigrum* etc. enthaltene Alkaloid ist identisch mit dem Betaïn (s. S. 385).

Alkaloide der Calabarbohnen.

Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}$, Eseridin: $C^{15}H^{23}N^{3}O^{3}$, Calabarin.

Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}$.

Moleculargewicht: 275.

(In 100 Theilen, C: 65,45; H: 7,63; N: 15,27; O: 11,65.)

Physostigminum, *Escrinum*, Eserin.

Das Physostigmin ist im Jahre 1864 von Jobst und Hesse in der Calabarbohne, dem Samen von *Physostigma venenosum*, entdeckt. Es findet sich in den Cotyledonen der Samen von *Physostigma venenosum* und von *Ph. cylindrospermum* (etwa 0,1 Proc.), sowie in den Calinüssen (Pseudo-Calabarbohnen).

Darstellung. Das frisch bereitete, dünnflüssige, alkoholische Extract der Calabarbohne vermischt man mit Natriumbicarbonatlösung im Ueberschuss und schüttelt das Gemisch wiederholt mit Aether aus. Die auf diese Weise erzielten ätherischen Auszüge werden hierauf gemischt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die saure Lösung rasch vom Aether getrennt, der in der sauren Flüssigkeit gelöste Aether mittelst der Luftpumpe entfernt und die Lösung alsdann durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt, um die letzten Reste fettartiger Substanzen zu beseitigen. Die so gewonnene, vollkommen klare Lösung vermischt man von Neuem mit einem Ueberschuss von Natriumbicarbonat, schüttelt sie hierauf abermals mit Aether aus und lässt endlich den Aether verdunsten. Sollte sich das hierbei zurückbleibende Alkaloid noch nicht in verdünnter Essigsäure klar und farblos lösen, so ist die letztere Operation zu wiederholen.

Eigenschaften. Das Physostigmin bildet farblose, rhombische Krystalle, die bei 105° C. schmelzen. Es kann, ohne sich zu verändern, kurze Zeit auf 100° C. erhitzt werden, wird es jedoch längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so färbt es sich roth und liefert dann mit Säuren roth gefärbte Lösungen. Diese Veränderung tritt sehr rasch ein, wenn man die feuchte Base auf 100° erhitzt. Das Physostigmin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Wasser. Es ist

geschmacklos, reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Wird das Alkaloid in Wasser vertheilt und Kohlensäureanhydrid zugeleitet, so löst es sich alsbald auf, um bei gelindem Erwärmen der alkalisch reagirenden Lösung sich in farblosen Oeltröpfchen wieder abzuscheiden. Wird jedoch diese Lösung längere Zeit erhitzt, so färbt sie sich roth, und es bleibt beim Verdampfen derselben eine amorphe, kirschrothe, in Aether unlösliche Masse, Rubreserin, zurück. Eine ähnliche Veränderung erleidet das Alkaloid, wenn seine wässerige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und dem Licht ausgesetzt wird. Die anfänglich farblosen Lösungen des Physostigmins in verdünnten Säuren färben sich bald roth; ist die Zersetzung noch nicht zu weit vorgeschritten, so können sie durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Natriumthiosulfat, sowie durch Thierkohle wieder entfärbt werden. Durch Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, sowie durch Natriumcarbonat wird das Physostigmin aus seinen Salzlösungen abgeschieden, jedoch gleichzeitig auch unter Rothfärbung mehr oder minder stark verändert. Bei Anwendung von Natriumbicarbonat färbt sich die Flüssigkeit erst nach einigen Stunden roth. Kocht man eine neutrale Lösung des schwefelsauren Physostigmins, so verliert dasselbe vollständig seine pupillenverengende Wirkung. Mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat destillirt, liefert das Physostigmin, neben anderen Producten, CO^2 und Methylamin. Mit Jodalkylen (1 Mol.) vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen.

Concentrirte Salpetersäure löst das Physostigmin mit gelber Farbe, ebenso concentrirte Schwefelsäure; die letztere Lösung färbt sich jedoch bald olivengrün. Dampft man das Physostigmin mit rauchender Salpetersäure im Wasserbad ein, so verbleibt ein am Rand grün gefärbter Rückstand, der sich in Wasser, Alkohol und Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Chlorkalklösung färbt die Lösung des Physostigmins anfänglich intensiv roth, bei weiterem Zusatz findet jedoch vollständige Entfärbung statt. Fügt man der Lösung des Physostigmins in concentrirter Schwefelsäure etwas Bromwasser zu, so tritt eine rothbraune Färbung ein. Bromwasser allein ruft in der wässerigen Lösung des Alkaloids (noch 1 : 5000 verdünnt) einen gelblichen Niederschlag hervor.

Wird die wässerige Lösung des Physostigmins genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, die Flüssigkeit hierauf mit Ammoniak versetzt, dann im Wasserbad erwärmt und eingedampft, so verbleibt ein schön blau gefärbter Rückstand. Kalkwasser und Barytwasser rufen unter den gleichen Bedingungen die nämliche Färbung hervor. Dieser blaue Rückstand löst sich in Alkohol und in Ammoniak mit blauer Farbe wieder auf. Uebersättigt man diese alkoholische Lösung mit Essigsäure, so nimmt dieselbe eine rothe Färbung und starke Fluorescenz an. Wird die ammoniakalische Lösung dieses blauen Körpers mit Chloroform geschüttelt, so geht er in letzteres über; fügt man hierauf Essigsäure zu, so resultirt nach dem Schütteln eine obere, röthlich gefärbte, schön roth fluorescirende Schicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser blaue Verdampfungsrückstand mit grüner Farbe, die bei allmäliger Verdünnung mit Alkohol in Roth übergeht, jedoch von Neuem grün wird, wenn der Alkohol verdunstet.

Das Physostigmin und einige seiner Salze, besonders das salicylsaure, finden in der Augenheilkunde Anwendung, da sie selbst in sehr verdünnter Lösung, auf die Conjunctiva des Auges gebracht, die Pupille bedeutend verkleinern (noch 0,1 mg).

Bei dem Nachweis des Physostigmins in toxikologischen Fällen ist das Licht, der Zutritt der Luft, hohe Temperatur, der Zusatz freier Mineralsäuren, sowie ätzender und kohlensaurer Alkalien zu vermeiden

(vergl. oben). Phosphomolybdänsäure bewirkt noch in einer Verdünnung von 1 : 25 000 eine Fällung, ebenso Jod-Jodkalium und Wismuthjodid-Jodkalium. Platinchlorid fällt in einer Verdünnung von 1 : 250 nicht mehr. Zur speciellen Charakterisirung des Physostigmins dient in erster Linie seine physiologische Wirkung.

Salze des Physostigmins.

Die Darstellung der Salze des Physostigmins ist wegen der leichten Zersetzbarkeit derselben und wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit mit wesentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Das Physostigminsulfat wird bereitet durch genaue Neutralisation einer Lösung von Physostigmin in absolutem Alkohol oder in absolutem Aether mit reiner, zuvor mit absolutem Alkohol verdünnter Schwefelsäure und möglichst rasches Verdunsten der erzielten Lösung im Vacuum. Dasselbe bildet eine weisse, krystallinische, leicht zersetzbare, sehr hygroskopische Masse. Auch das Physostigminhydrochlorid zeichnet sich nicht durch Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit aus. Etwas beständiger ist das bromwasserstoffsaure Physostigmin, welches in luftbeständigen, schwach gefärbten Krystallen oder krystallinischen Fragmenten erhalten werden kann.

Physostigminsalicylat: $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}.C^{7}H^{6}O^{3}$.

Moleculargewicht: 413.

(In 100 Theilen, $C^{15}H^{21}N^{3}O^{2}$: 66,59; $C^{7}H^{6}O^{3}$: 33,41.)

Physostigminum salicylicum, Eserinum salicylicum.

Das Physostigminsalicylat ist das beständigste und am leichtesten im krystallisirten Zustand zu erhaltende Salz dieses Alkaloids. Es pflegt daher dieses Salz gewöhnlich in der Augenheilkunde als Myoticum verwendet zu werden.

Darstellung. Zur Gewinnung des Physostigminsalicylats werden 2 Thle. Physostigmin und 1 Thl. Salicylsäure mit 30 Thln. heissen Alkohols übergossen und die klare Lösung vor Licht geschützt der Krystallisation überlassen, oder die ätherischen Lösungen der Componenten mit einander gemischt, wobei das Salz sich direct krystallinisch ausscheidet.

Eigenschaften. Das Physostigminsalicylat bildet farblose, nadelförmige Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 80 Thln. Wasser und in 12 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. lösen. Das getrocknete Salz hält sich selbst im Licht, längere Zeit unverändert, wogegen sich seine wässerige oder alkoholische Lösung, selbst im zerstreuten Tageslicht, innerhalb weniger Stunden röthlich färbt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des Physostigminsalicylats violett. Gegen Ammoniak und gegen Kalkwasser verhält es sich wie das reine Physostigmin (s. dort).

Prüfung. Die Reinheit des Physostigminsalicylats ergiebt sich durch das Aeussere und durch die Löslichkeit in 12 Thln. Alkohol zu einer klaren, neutralen und farblosen Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löse dasselbe zunächst ohne Färbung, erst allmälig färbe sich die Lösung gelb.

Calabarin findet sich neben Physostigmin in den Calabarbohnen. Zur Darstellung desselben versetzt man die wässerige Lösung des von Physostigmin durch Ausschütteln mit Aether befreiten Calabarbohnenextracts (siehe Physostigmin) zur Entfernung fremdartiger Stoffe mit Bleiessig, dampft das Filtrat ein und extrahirt den Verdampfungsrückstand mit Alkohol. Der nach dem

Verdampfen das alkoholischen Auszugs verbleibende Rückstand wird hierauf in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und daraus das Calabarin durch Phosphowolframsäure gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird alsdann mit Barytwasser zersetzt, das überschüssige Baryumhydroxyd durch Kohlensäureanhydrid gefällt, die Lösung hierauf filtrirt und verdunstet.

Das Calabarin bildet eine amorphe Masse, welche wesentlich beständiger ist als das Physostigmin, zu dem es in naher Beziehung zu stehen scheint. Vom Physostigmin unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Aether, durch die Unlöslichkeit seines Quecksilberjodiddoppelsalzes in Alkohol und durch seine physiologische Wirkung: es ruft bei Kaltblütlern Starrkrampf hervor.

Eseridin: $C^{15}H^{23}N^{3}O^{3}$, findet sich ebenfalls in den Calabarbohnen. Es bildet farblose, luftbeständige Tetraëder, welche bei 132° C. schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich; es löst sich leicht in Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. Die wässerige Lösung der Eseridinsalze ist lichtbeständig und verändert sich auch beim Kochen nicht. Gegen Ammoniak, Kalkwasser und Barytwasser verhält sich das Eseridin ähnlich wie das Physostigmin. Das Eseridin wirkt nur wenig pupillenverengend. Seine Giftigkeit ist eine geringere, als die des Physostigmins. Das Eseridin findet in der Thierarzneikunde Anwendung. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geht Eseridin in Physostigmin über.

Cytisin: $C^{11}H^{14}N^{2}O$ (Ulexin, Sophorin, Baptitoxin), ist besonders (1,5 Proc.) in dem reifen Samen von *Cytisus Laburnum* (Goldregen) und von vielen anderen Cytisusarten enthalten; in geringer Menge findet es sich auch in den unreifen Schoten, den Blüthen und den Blättern der erstgenannten Pflanze. Frei von Cytisin sind *Cytisus sessilifolius*, *C. argenteus*, *C. capitatus*. Dagegen findet sich Cytisin in dem Samen von *Ulex europaeus* (Ulexin), von *Sophora speciosa*, *S. tomentosa*, *S. secundiflora* (Sophorin), von *Anagyris foetida* und von *Euchresta Horsfieldii*, sowie in der Wurzel von *Baptisia tinctoria* und *B. australis* (Baptitoxin). Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten reifen Samen von *Cytisus Laburnum* mit 60 procentigem Alkohol, der mit Essigsäure angesäuert ist, erschöpft, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand durch ein feuchtes Filter filtrirt und alsdann mit Bleiacetatlösung bis zur vollständigen Ausfällung der Extractivstoffe etc. versetzt. Nach abermaliger Filtration ist die Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch zu machen und mit Chloroform auszuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibt das Cytisin als eine strahlig-krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder aus siedendem Ligroïn zu reinigen ist.

Das Cytisin bildet grosse, farb- und geruchlose, stark alkalisch reagirende, etwas hygroskopische, prismatische Krystalle, die bei 152 bis 153° C. schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung. Das Cytisin ist eine sehr starke, secundäre Pflanzenbase von stark giftigen Eigenschaften. Von Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigäther wird es leicht gelöst, weniger leicht von käuflichem Aether, Benzol, Amylalkohol und Aceton. Petroleumäther, absoluter Aether und Schwefelkohlenstoff lösen es nicht auf. Die Lösungen des Cytisins und seiner Salze lenken den polarisirten Lichtstrahl stark nach links ab. In seinen, durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Salzen fungirt das Cytisin meist als einsäurige Base, obschon es sich mit 1 und 2 Mol. HCl verbindet. Das Cytisinnitrat: $C^{11}H^{14}N^{2}O, HNO^{3} + H^{2}O$, welches in grossen, farblosen, monoklinen Prismen krystallisirt, ist zu arznei-

lichen Zwecken empfohlen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf.

Wird das Cytisin mit der doppelten Menge starker Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt, so färbt sich die Lösung alsbald rothgelb; beim Eingiessen derselben in Wasser scheidet sich Nitronitrosocytisin: $C^{11}H^{12}N^2O.NO.NO^2$, aus, welches aus heissem Wasser in blassgelben, bei 237° C. schmelzenden Schuppen krystallisirt. Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Jod-Jodkalium und Quecksilberjodid-Jodkalium fällen das Cytisin noch in sehr starker Verdünnung (1 : 30000). Brom führt in wässeriger, besser in absolut-alkoholischer Lösung das Cytisin in ein orangegelbes Perbromid: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O, HBr + 2Br + \frac{1}{2}H^2O$, über, welches durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol in farblose, glänzende, bei 233° C. schmelzende Krystalle von bromwasserstoffsaurem Dibromcytisin: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O, HBr + \frac{1}{2}H^2O$, verwandelt wird. Natronlauge scheidet hieraus Dibromcytisin: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, aus, welches aus concentrirter wässeriger Lösung in weissen, bei 63° C. schmelzenden Warzen krystallisirt.

Jodmethyl führt das Cytisin in jodwasserstoffsaures Methylcytisin: $C^{11}H^{13}(CH^3)N^2O, HJ$, über, woraus durch Natronlauge Methylcytisin: $C^{11}H^{13}(CH^3)N^2O$, abgeschieden wird; farblose, bei 134° C. schmelzende Nadeln. Letzteres addirt von Neuem Jodmethyl zu Methylcytisinmethyljodid, einer Verbindung, die durch Einwirkung von starker Kalilauge das schwer krystallisirende Dimethylcytisin: $C^{11}H^{12}(CH^3)^2N^2O$, liefert. Das hieraus durch Einwirkung von CH^3J darstellbare Dimethylcytisinmethyljodid wird durch Erwärmen mit starker Kalilauge in Trimethylamin, Formaldehyd (?) und eine amorphe Base $C^{10}H^{13}NO^2$ übergeführt.

Bei der Destillation mit Natronkalk liefert das Cytisin Pyrrol und ein nach Pyridin- und Chinolinbasen riechendes Oel.

Eisenchloridlösung färbt das Cytisin und seine Salze blutroth; beim Verdünnen mit Wasser, beim Ansäuern oder auf Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung verschwindet diese Rothfärbung wieder. Erwärmt man jedoch die mit H^2O^2 versetzte Mischung gelinde auf dem Wasserbad, so tritt eine intensive Blaufärbung auf. Letztere Reaction gelingt nach Garter am besten, wenn auf etwa 7,7 mg Cytisin, 0,2 ccm Eisenchloridlösung von 5 Proc., 2 bis 5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 0,5 Proc. angewendet werden. Unter diesen Bedingungen soll sich noch $\frac{1}{20}$ mg Cytisin nachweisen lassen.

Als Angelin: $C^{20}H^{26}N^2O^6$ (?), ist ein Alkaloid bezeichnet worden, welches sich im fast reinen Zustand als harzartige Masse im Splint älterer Exemplare von *Fereira spectabilis*, einem in den Wäldern von Rio de Janeiro sehr verbreiteten Baum, abscheidet. Durch Abwaschen des Rohalkaloids, des sogenannten Angelin-Pedraharzes, mit Wasser, Auflösen des Rückstands in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Krystallisation und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser wird das Hydrochlorid der Base in reinem Zustand erhalten. Durch Auflösen dieses Salzes in kochendem Wasser und Erkaltenlassen der erzielten Lösung scheidet sich das freie Angelin in weissen, glänzenden, geschmacklosen Nadeln ab, welche wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, etwas leichter sich in heissem Wasser, sehr leicht in kaustischen Alkalien lösen. Das Angelin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser und Alkohol zerlegt werden.

Vicin: $C^{28}H^{51}N^{11}O^{21}$ (?), ist neben Convicin: $C^{10}H^{14}N^3O^7 + H^2O$ (?), Cholin und Betaïn in dem Samen der Wicke, *Vicium sativum*, und in den Saubohnen, *Vicia faba*, enthalten. Zur Darstellung des Vicins lässt man gepulverte

Wickensamen bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser stehen, presst alsdann die Masse aus und versetzt den geklärten Auszug mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction. Nach abermaliger Filtration dampft man hierauf die Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein, kocht den Verdampfungsrückstand mit Alkohol von 85 Proc. aus und sammelt das beim Erkalten auskrystallisirende Vicin. Das Convicin verbleibt in der Mutterlauge; es scheidet sich erst aus, nachdem dieselbe zum Syrup eingedampft ist.

Das Vicin krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol sind. Es schmilzt gegen 180° C. unter Zersetzung; in verdünnten Säuren und verdünnten Aetzalkalien ist es leicht löslich. Kocht man das Vicin mit Säuren oder mit verdünnter Kalilauge, so geht es in Divicin: $C^{31}H^{50}N^{30}O^{16}$ (?), über; versetzt man hierauf die saure oder sauer gemachte Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid und übersättigt dann mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau.

Das Convicin: $C^{10}H^{14}N^{3}O^{7} + H^{2}O$ (?), krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in rhombischen, glänzenden Blättchen. Es löst sich kaum in verdünnter Schwefelsäure und wird von kochender, verdünnter Kalilauge nicht verändert.

Lupinin: $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2}$, ist in den Samen (0,4 Proc.) und in geringer Menge auch in dem Kraut von *Lupinus luteus* neben anderen, dem Anschein nach flüssigen Basen enthalten. Zur Darstellung der Lupinenalkaloide werden die zerkleinerten Samen mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, die Auszüge alsdann durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit Aetzkali stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Petroleumäther ausgezogen. Zur Entfernung von Fett und Farbstoff schüttelt man hierauf die Petroleumätherauszüge mit Salzsäure, macht die salzsaure Lösung sodann mit Aetzkali alkalisch und schüttelt sie mit Aether aus. Unterwirft man schliesslich die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende ölige Masse im Wasserstoffstrom der directen Destillation, so geht zunächst bei 255 bis 257° C. das Lupinin über, während die übrigen Basen erst bei höherer Temperatur überdestilliren. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Lupinin ist durch Umkrystallisation aus wasserfreiem Aether zu reinigen.

Das Lupinin bildet farblose, fruchtartig riechende, bitter schmeckende, wenig giftig wirkende, bei 67 bis 68° C. schmelzende, rhombische Krystalle, welche in heissem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Die Lösungen des Lupinins drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Es siedet bei 255 bis 257° C. Das Lupinin ist eine zweisäurige, und zwar tertiäre Base, deren Salze gut krystallisiren. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190° C. wird das Lupinin in das in quadratischen Tafeln krystallisirende Anhydrolupinin: $C^{21}H^{38}N^{2}O$, verwandelt. Durch Einwirkung wasserentziehender Agentien geht letzteres in das flüssige Dianhydrolupinin: $C^{21}H^{36}N^{2}$, über.

Lupinidin: $C^{8}H^{15}N$, findet sich neben Lupinin in den Samen der gelben Lupinen. Es wird vom Lupinin getrennt, indem man das nicht destillirte Alkaloidgemisch mit Schwefelsäure ansäuert und dann, nöthigenfalls nach nochmaligem Verdunsten, mit absolutem Alkohol verreibt. Es scheidet sich dann Lupinidinsulfat: $C^{8}H^{15}N, H^{2}SO^{4}$, als krystallinisches Pulver aus. Durch Zerlegen mit Kalihydrat und Ausschütteln mit Aether lässt sich aus diesem Sulfat die freie Base gewinnen. Das Lupinidin bildet ein dickflüssiges, öliges, intensiv bitter schmeckendes, coniinartig riechendes Liquidum, welches sich an

der Luft leicht verändert. Im Wasserstoffstrom siedet es innerhalb weiter Grenzen (250 bis 320° C.). Mit Wasser verbindet es sich zu einem krystallisirbaren, in Wasser fast unlöslichen Hydrat: $C^8H^{15}N + H^2O$. Letzteres liefert mit Säuren dieselben Salze wie das Lupinidin.

Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, kommt im Samen der blauen Lupine, *Lupinus angustifolius* (0,2 bis 0,35 Proc.), sowie in dem der weissen Lupine, *Lupinus albus*, vor. Es wird ähnlich wie das Lupinin (s. oben) dargestellt. Das Lupanin bildet meist einen farblosen, alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden, schwach coniinartig riechenden, nur schwierig krystallisirenden Syrup, im reinen Zustand jedoch farblose, bei 44° C. schmelzende Nadeln, die mit Wasser eine klare Lösung liefern. Auch in Alkohol, Aether und Chloroform ist das Lupanin leicht löslich, weniger löslich dagegen in Petroleumäther. Diese Lösungen sind rechtsdrehend. Liefert mit Salzsäure weisse Nebel. Das Lupanin ist eine tertiäre Base. Das jodwasserstoffsaure Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O, HJ + 2H^2O$, ist krystallisirbar; in kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer löslich. Das salzsaure Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O, HCl + 2H^2O$, und das bromwasserstoffsaure Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O, HBr + 2H^2O$, sind ebenfalls leicht krystallisirbar; sie sind leichter löslich als das Hydrojodid.

Das Lupanin ist eine tertiäre Base, welche 1 Mol. Jodalkyl addirt. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure und mit Kalilauge wird es nicht verändert. Bei der Destillation mit Natronkalk wird Ammoniak, Pyrrol und anscheinend eine Pyridinbase gebildet. $K^2Mn^2O^8$ führt das Lupanin in saurer Lösung in eine neutral reagirende, farblose, bei 147° C. schmelzende Krystalle bildende Verbindung $C^{15}H^{20}N^2O^3$ über.

Lupanidin: $C^{15}H^{24}N^2O$ (inactives Lupanin), findet sich neben Lupanin in dem Samen der weissen und anscheinend auch in dem der blauen Lupine. Bei der Ueberführung der Rohalkaloide in das salzsaure Salz scheidet sich zunächst salzsaures Lupanin aus, während das zerfliessliche salzsaure Lupanidin in den Mutterlaugen verbleibt. Das aus letzteren, nach Uebersättigung mit Kalilauge, durch Aether extrahirte Alkaloid krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen, geruchlosen, bei 99° C. schmelzenden, monoklinen Krystallen, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in kaltem Petroleumäther lösen. Die wässerige Lösung des Lupanidins ist optisch inactiv. Beim Erwärmen trübt sich dieselbe. Die Salze des Lupanidins sind krystallisirbar. Das Rhodanid: $C^{15}H^{24}N^2O, CNSH$, zerfällt bei der Krystallisation in Rechts- und Links-Lupaninrhodanid. Die aus letzteren Salzen abgeschiedenen Basen bilden farblose, bei 44° C. schmelzende Nadeln.

Ob in den Samen von *Lupinus albus* und *L. angustifolius* auch Lupinin enthalten ist, ist zweifelhaft.

Rutaceenbasen.

Harmalin: $C^{13}H^{14}N^2O$, Harmin: $C^{13}H^{12}N^2O$, Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, Pilocarpidin: $C^{10}H^{14}N^2O^2$, Jaborin.

Harmalin: $C^{13}H^{14}N^2O$, findet sich gemeinsam mit dem Harmin: $C^{13}H^{12}N^2O$, in der Samenschale von *Peganum Harmala*, einer südrussischen Steppenpflanze. Der Gesammtalkaloidgehalt der Samen beträgt etwa 4 Proc., wovon das Harmalin beinahe $^2/_3$ ausmacht. Zur Darstellung dieser Basen extrahirt man die zerkleinerten Samen mit salzsäurehaltigem Wasser, stumpft in dem Auszug die freie Säure durch Soda ab und versetzt ihn mit einer reichlichen Menge von Chlornatriumlösung, wodurch Harmalin und Harmin

als salzsaure Salze gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Kochsalzlösung ausgewaschen, in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und bei 50 bis 60° C. unter Umrühren mit so viel Ammoniak versetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Letzterer, im Wesentlichen aus Harmin bestehend, vermehrt sich bei fortgesetztem Rühren. Findet eine Vermehrung nicht mehr statt, so wird er abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak zur Gewinnung des Harmalins vollständig ausgefällt. Nach abermaligem Lösen des Rohharmalins in verdünnter Essigsäure, Wiederabscheiden desselben durch Kochsalz und Zerlegen des Chlorhydrats durch Kalilauge wird dasselbe aus siedendem Methylalkohol oder aus siedendem Alkohol bei Luftabschluss umkrystallisirt. Das Harmin wird durch Lösen in verdünnter Säure, abermalige partielle Fällung mit Ammoniak und schliessliche Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt.

Das Harmalin bildet farblose, schwach bitter schmeckende, den Speichel gelb färbende. rhombische Krystalle. welche schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 238° C. Das Harmalin neutralisirt die Säuren unter Bildung gelb gefärbter, krystallisirbarer Salze, die sich leichter in reinem als in säure- oder salzhaltigem Wasser lösen. Wird salpetersaures Harmalin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure gekocht, so krystallisirt salzsaures Harmin beim Erkalten aus. Harmalin und Harmin sind tertiäre Basen.

Wird das Harmalin in heisser, alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, so geht es in Tetrahydroharmin: $C^{13}H^{16}N^2O$, über. Letzteres ist eine secundäre Base, die in spiessigen, bei 199° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die gleiche Verbindung entsteht durch Reduction des Harmalins mit Zinkstaub und Salzsäure. Durch Erhitzen von Harmalin mit rauchender Salzsäure auf 150° C. wird unter Abspaltung von Chlormethyl Harmalol: $C^{12}H^{12}N^2O$, gebildet, dessen Hydrochlorid: $C^{12}H^{12}N^2O, HCl + 2H^2O$, sich zunächst in gelben Nadeln ausscheidet. Das Harmalol selbst bildet rothe Nadeln, die mit 3 Mol. H^2O aus heissem Wasser krystallisiren.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht das Harmalin und auch das Harmin in Harmalinsäure: $C^{10}H^8N^2O^4$ oder $C^8H^6N^2(CO.OH)^2$, über. Letztere bildet seidenglänzende, bei 345° C. schmelzende Nadeln, die schwer in siedendem Wasser, fast gar nicht in Alkohol löslich sind. Beim Schmelzen geht die Harmalinsäure in Apoharmin: $C^8H^8N^2$, über, welches aus Aether in farblosen, bei 183° C. schmelzenden Krystallen, die leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind, resultirt. Durch Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor wird das Apoharmin zu Dihydroapoharmin: $C^8H^{10}N^2$, reducirt; farblose, bei 48° C. schmelzende Tafeln.

Das Harmin krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen, welche wenig in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leichter in kochendem Alkohol löslich sind. Die Salze des Harmins, welche meist krystallisirbar sind, sind farblos oder schwach gelb gefärbt. Das Harmin schmilzt bei 256 bis 257° C. unter Schwärzung.

Durch Reduction mit Natrium in heisser, alkoholischer Lösung geht das Harmin in Tetrahydroharmin: $C^{13}H^{16}N^2O$ (s. oben), über. Rauchende Salzsäure spaltet bei 140° C. Chlormethyl aus dem Harmin ab und liefert Harmol: $C^{12}H^{10}N^2O$. Letzteres bildet kleine, bei 321° C. schmelzende Nadeln, deren Lösungen violett fluoresciren. Wird das Harmol mit Kalihydrat geschmolzen, so entsteht Harmolsäure: $C^{12}H^{10}N^2O^5$, die in kleinen, bei 246° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der trockenen Destillation geht sie in einen phenolartigen Körper: $C^{11}H^{10}N^2O$, über.

Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^{2}O^{2}$.

Moleculargewicht: 208.

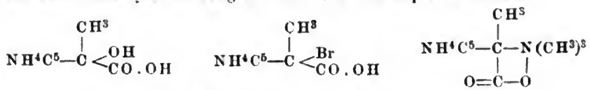
(In 100 Theilen, C: 63,46; H: 7,69; N: 13,46; O: 15,39.)

Pilocarpinum.

Geschichtliches. Das Pilocarpin ist im Jahre 1875 von Gerrard und Hardy als der wirksame Bestandtheil der Jaborandiblätter entdeckt und später besonders von Kingzett, Poehl, von Harnack und Meyer, sowie von Calmels und Hardy, die es synthetisch darstellten, näher untersucht worden.

Vorkommen. Das Pilocarpin findet sich neben Pilocarpidin und, wie es scheint, neben einem dritten, leicht aus dem ersteren entstehenden Alkaloid, dem Jaborin, sowohl in den ächten Jaborandiblättern, den Blättern von *Pilocarpus pennatifolius*, einer in Brasilien heimischen Rutacee, als auch in den unächten Jaborandiblättern, den Blättern von *Piper reticulatum* und von anderen Piperarten. Auch andere Pilocarpusarten scheinen Pilocarpin in wechselnden Quantitäten zu enthalten. Die grösste Ausbeute an Pilocarpin (etwas über 1 Proc.) scheinen die behaarten Jaborandiblätter zu liefern.

Synthetisch wird das Pilocarpin erhalten, indem man β-Pyridinmilchsäure durch PBr^{3} in β-Pyridinbrompropionsäure überführt und letztere durch Erhitzen mit Trimethylaminlösung auf 150° C. in Pilocarpin verwandelt:



β-Pyridinmilchsäure β-Pyridinbrompropionsäure Pilocarpin.

Neben Pilocarpin soll hierbei gleichzeitig auch Pilocarpidin gebildet werden, welches sich jedoch durch Methylirung in Pilocarpin überführen lässt (s. S. 1355).

Darstellung. Zur Gewinnung des Pilocarpins erschöpft man nach Gerrard die zerkleinerten Jaborandiblätter mit Alkohol von 84 Proc., welchem 1 Proc. starken Ammoniaks zugesetzt ist, neutralisirt die Auszüge mit Weinsäure, destillirt den Alkohol ab und nimmt den Destillationsrückstand mit ammoniakalischem Weingeist auf. Die filtrirte Lösung wird hierauf abermals von Alkohol befreit und dem wässerigen Rückstand das Pilocarpin durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende freie Base wird alsdann durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure in das Nitrat verwandelt und letzteres durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem, absolutem Alkohol gereinigt.

Zur Extraction des Pilocarpins aus den zerkleinerten Jaborandiblättern kann auch Alkohol von 80 Proc. verwendet werden, der mit 1 Proc. Salzsäure versetzt ist, jedoch ist das Eindampfen der erzielten Auszüge bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, da anderenfalls ein Theil des Pilocarpins in Jaborin und andere Producte zersetzt wird. Aus dem durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem, absolutem Alkohol gereinigten Pilocarpinnitrat ist endlich die freie Base nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Ausschütteln mit Chloroform abzuscheiden.

Eigenschaften. Das Pilocarpin ist bei gewöhnlicher Temperatur eine halbflüssige, klebrige, nicht flüchtige, alkalisch reagirende Masse, welche wenig

löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Benzol ist. Die Lösungen des Pilocarpins, ebenso die seiner Salze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Das Alkaloid neutralisirt die Säuren und liefert damit meist krystallisirbare Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pilocarpin ohne Färbung auf; fügt man dieser Lösung eine geringe Menge Kaliumdichromat zu, so tritt zunächst eine bräunlichgrüne, alsbald in ein ziemlich beständiges Grün übergehende Färbung auf. Wird das reine Pilocarpin mit überschüssigem Aetzkali der trockenen Destillation ausgesetzt, so tritt als Destillationsproduct Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, auf. Durch Destillation mit Barythydrat wird (nach Hardy und Calmels) aus Pilocarpin und auch aus Pilocarpidin Jabonin: $C^9H^{14}N^2$, ein unangenehm riechendes, bei 235 bis 240° C. siedendes Oel, gebildet. Wird Pilocarpin auf 150° C. erhitzt, so entstehen nach Hardy und Calmels amorphe Jaborinsäure: $C^{19}H^{25}N^3O^5$ (?), Jaborin: $C^{22}H^{32}N^4O^4$ (?), und Pilocarpidin: $C^{10}H^{14}N^2O^2$. Seiner chemischen Natur nach ist das Pilocarpin eine tertiäre Base, die ein Atom Stickstoff im Pyridinkern, das andere Stickstoffatom in betaïnartiger Bindung enthält. Das Pilocarpin löst sich daher in Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser auf unter Bildung firnissartiger Salze der Pilocarpinsäure: $C^{11}H^{18}N^2O^3$, aus denen Mineralsäuren jedoch sofort wieder das Anhydrid, das Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, abscheiden. Das freie Pilocarpin und zum Theil auch seine Salze zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit und leichte Umwandlung in Jaborin aus. Schon das Eindampfen in saurer Lösung genügt, um kleine Mengen von Jaborin und Pilocarpidin aus dem Pilocarpin zu erzeugen. Beträchtlichere Mengen werden davon gebildet, wenn das Pilocarpin für sich oder mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird. Neben Jaborin und Pilocarpidin treten bei diesen Zersetzungen meist auch Pyridinbasen und harzartige Producte auf.

Durch zwölfstündiges, lebhaftes Kochen mit Wasser zerfällt das Pilocarpin in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, und gummiartige β-Pyridinmilchsäure: $C^8H^9NO^3$:

$$C^{11}H^{16}N^2O^2 + H^2O = N(CH^3)^3 + C^8H^9NO^3.$$

Kaliumpermanganat führt das Pilocarpin in Ammoniak, Trimethylamin und syrupartige Pyridintartronsäure: $C^5H^4N.C(OH)(CO.OH)^2$, über, welche sich bei weiterer Oxydation in β-Pyridincarbonsäure: $C^5H^4N—CO.OH$, verwandelt.

Anwendung. Das Pilocarpin findet besonders in Gestalt seines salzsauren und salpetersauren Salzes wegen seiner schweiss- und speicheltreibenden Wirkung arzneiliche Anwendung.

Der Nachweis des Pilocarpins in toxikologischen Fällen ist ein schwieriger, da dasselbe, abgesehen von dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat, keine besonders charakteristischen Reactionen liefert. Aus saurer Lösung wird dasselbe von Chloroform etc. nicht aufgenommen, wohl aber leicht aus alkalischer. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich besonders Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Wismuthjodid-Jodkalium und Jod-Jodkalium durch Empfindlichkeit gegen Lösungen des salzsauren Pilocarpins aus.

Um den Pilocarpingehalt der Jaborandiblätter annähernd quantitativ zu bestimmen, extrahire man 100 g einer gepulverten Durchschnittsprobe in der oben angegebenen Weise und bringe das Pilocarpin als solches oder besser in Gestalt seines Nitrats zur Wägung. Auch das Verfahren, welches zur Bestimmung der Alkaloide in dem *Semen Strychni* und den *Tubera Aconiti* dient

(siehe dort), kann in etwas modificirter Gestalt zur Pilocarpinbestimmung Verwendung finden.

Salze des Pilocarpins.

Die Salze des Pilocarpins, darstellbar durch genaue Neutralisation der freien Base mit den betreffenden Säuren und Umkrystallisation der gebildeten Verbindungen aus absolutem Alkohol oder aus Aether-Alkohol, sind meist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether, Chloroform und Benzol. Ammoniak und ätzende Alkalien scheiden nur aus concentrirter, wässeriger Lösung der Pilocarpinsalze die freie Base in Gestalt eines Niederschlags ab.

Pilocarpinhydrochlorid: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, HCl.

Moleculargewicht: 244,5.

(In 100 Theilen, $C^{11}H^{16}N^2O^2$: 85,07; HCl: 14,93.)

Pilocarpinum hydrochloricum, salzsaures Pilocarpin.

Das Pilocarpinhydrochlorid bildet weisse, schwach sauer reagirende, bitter schmeckende, nadelförmige oder blätterige Krystalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und Chloroform. Rauchende Salpetersäure löst das Salz mit grünlicher Farbe. Mit Platin- und Goldchlorid verbindet sich das Pilocarpinhydrochlorid zu krystallisirbaren Doppelsalzen. Das Platindoppelsalz: $(C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, scheidet sich beim raschen Abkühlen seiner Lösung in kochendem Wasser in irisirenden, gelben Täfelchen, bei langsamem Abkühlen in halbkugeligen, warzenartigen Formen ab. Das Golddoppelsalz: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, HCl $+ AuCl^3$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag; durch Kochen mit Alkohol geht dasselbe in die gut krystallisirende Verbindung $C^{11}H^{16}N^2O^2 + AuCl^3$ über.

Wird das Pilocarpinhydrochlorid mit Calomel und wenig Wasser verrieben, so tritt Schwärzung der Mischung, in Folge Ausscheidung von Quecksilber, ein.

Prüfung. Die Reinheit des Pilocarpinhydrochlorids ergiebt sich durch das Aeussere, die klare Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie durch die vollständige Flüchtigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung auf.

Pilocarpinnitrat: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, HNO^3.

Pilocarpinum nitricum.

Das Pilocarpinnitrat bildet farblose, glänzende, luftbeständige Krystalle, welche in etwa 8 Thln. kalten Wassers und in 7 Thln. siedenden absoluten Alkohols löslich sind. Kalter absoluter Alkohol löst nur sehr wenig davon auf.

Von den übrigen Salzen des Pilocarpins zeichnen sich nur das bromwasserstoffsaure und das phosphorsaure durch Luftbeständigkeit aus, wogegen das essigsaure und das schwefelsaure Salz, ebenso wie das Hydrochlorid, hygroskopisch sind.

Das Jaborin: $C^{22}H^{32}N^4O^4$ (?), welches leicht als Zersetzungsproduct des Pilocarpins gebildet wird, kommt mit Wahrscheinlichkeit neben Pilocarpin und

Pilocarpidin in den echten und in den unechten Jaborandiblättern fertig gebildet vor; dasselbe bleibt bei der Darstellung des Pilocarpins und des Pilocarpidins in den letzten Mutterlaugen. Zu seiner Gewinnung verdünnt man die Mutterlaugen mit salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt und fügt so viel Quecksilberchloridlösung zu, bis die anfänglich milchige Trübung in einen Niederschlag überzugehen anfängt. Die nach tüchtigem Schütteln und darauf folgendem Filtriren erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wird hierauf nach dem Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff eingedampft, mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Bei dem Verdunsten des Aethers verbleibt das Jaborin als eine farblose, durchsichtige, amorphe Masse. Das Jaborin ist eine sehr starke Base, die sich vom Pilocarpin namentlich durch die Schwerlöslichkeit in Wasser und leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Seine Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; dieselben sind nicht krystallisirbar. Ueber seine Entstehung aus dem Pilocarpin siehe dort. Das Jaborin übt auf den Thierkörper eine Wirkung aus, welche vollkommen identisch mit der des Atropins ist.

Pilocarpidin: $C^{10}H^{14}N^2O^2$, findet sich neben Jaborin in den Mutterlaugen der Pilocarpindarstellung. Ueber seine Bildung aus Pilocarpin s. oben. Die Trennung des Pilocarpidins vom Pilocarpin geschieht durch fractionirte Krystallisation der Nitrate, von denen das des Pilocarpins zuerst auskrystallisirt, während das des Pilocarpidins zunächst in der Mutterlauge verbleibt, aus der es sich allmälig dann in grossen Krystallen ausscheidet. Das Jaborin (siehe oben) verbleibt in den letzten Mutterlaugen. Das freie Pilocarpidin bildet eine farblose, syrupöse, stark alkalisch reagirende Masse, welche Neigung zur Krystallisation zeigt. jedoch sehr hygroskopisch ist. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigäther, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Das Nitrat bildet zolllange Krystalle. Das Pilocarpidin wirkt ähnlich wie Pilocarpin, jedoch schwächer. Durch wiederholtes Eindampfen mit Säuren geht es in syrupartiges Jaboridin: $C^{10}H^{12}N^2O^3$, über. Letzteres wirkt atropinartig. Ob das Jaboridin ebenfalls in den Jaborandiblättern vorkommt, ist zweifelhaft.

Wird Pilocarpidin in methylalkoholischer Lösung mit CH^3J und hierauf mit KOH versetzt, so lagert sich CH^3J am Stickstoffatom des Pyridinkerns und $CH^3.OH$ am anderen Stickstoffatom an. Wird alsdann diese Verbindung in wässeriger Lösung mit Silberpermanganat zusammengebracht, so wird die am Stickstoffatom des Pyridinkerns befindliche Methylgruppe oxydirt und Pilocarpin gebildet.

Cocabasen.

Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$, Benzoylecgonin: $C^{16}H^{19}NO^4 + 4H^2O$, Cinnamylcocaïn: $C^{19}H^{23}NO^4$, Cinnamylecgonin: $C^{18}H^{21}NO^4$, Benzoylpseudotropeïn: $C^{15}H^{19}NO^2$, α-, β-, γ-, δ-Truxillin: $C^{19}H^{23}NO^4$, Hygrin (s. S. 1276).

Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$.

Moleculargewicht: 303.

(In 100 Theilen, C: 67,33; H: 6,93; N: 4,62; O: 21,12.)

Links-Cocaïn. Methyl-Benzoyl-Ecgonin.

Geschichtliches. Die Anwendung der Cocablätter als Genuss- und Volksheilmittel ist in Südamerika schon eine sehr alte. Das wirksame Princip

derselben, das Cocaïn, ist zuerst 1855 von Gaedeke unter der Bezeichnung „Erythroxylin" isolirt worden. Die ersten genaueren Untersuchungen des Cocaïns rühren von Niemann und von W. Lossen (1860 und 1865) her. In neuerer Zeit wurde dasselbe besonders von W. Merck, Skraup, Hesse, Einhorn, Liebermann und Anderen näher studirt. Als locales Anästheticum ist das Cocaïn zuerst von Anrep (1880) erkannt, jedoch erst von Koller (1884) in die arzneiliche Praxis eingeführt worden.

Das Cocaïn ist der wirksame Bestandtheil der Cocablätter (0,2 bis 0,8 Proc.), der Blätter eines südamerikanischen, der Familie der Erythroxyleen angehörenden Strauches, *Erythroxylon Coca*. Auch andere Cocaarten, z. B. die javanischen und ostindischen, scheinen neben anderen Cocabasen auch Cocaïn in kleinerer oder grösserer Menge zu enthalten.

Zur Darstellung des Cocaïns extrahirt man die zerkleinerten Blätter zweimal mit reinem Wasser bei 60 bis 80° C., versetzt die vereinigten Auszüge mit Bleiacetat, entfernt den Bleiüberschuss, nach vorhergehendem Eindampfen durch Natriumsulfat, macht hierauf das Filtrat mit Natriumcarbonat schwach alkalisch und schüttelt es wiederholt mit Aether aus. Das in den Cocablättern neben Cocaïn enthaltene Hygrin (s. S. 1276) wird von dem Aether nicht aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wird das Rohcocaïn in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt, durch Pergamentpapier diffundirt und von Neuem durch Natriumcarbonat gefällt. Sobald das ausgeschiedene Cocaïn krystallinisch geworden ist, wird es gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt (Lossen).

Nach Squibb lässt sich die Darstellung des Cocaïns zweckmässiger in folgender Weise ausführen: Die gepulverten Cocablätter werden mit einem gleichen Gewicht einer Mischung aus 1 Thl. Schwefelsäure und 60 Thln. Alkohol von 92 Proc. übergossen, in einen Percolationsapparat gebracht und bis zur vollständigen Erschöpfung extrahirt. Es ist hierzu die vier- bis fünffache Menge vom Gewicht der Blätter an Alkohol erforderlich. Von den vereinigten Extracten destillirt man hierauf den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und lässt absetzen. Die filtrirte Flüssigkeit wird alsdann mit Aether versetzt, hierauf Natriumcarbonat im Ueberschuss zugefügt und das Alkaloid ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen mit Aether sind zweimal zu wiederholen, der Aether ist hierauf abzudestilliren und der Rückstand mit Wasser, welches 0,2 Proc. H^2SO^4 enthält, aufzunehmen. Die filtrirte, saure Alkaloidlösung ist dann noch einige Male zur Reinigung mit Aether auszuschütteln, hierauf mit Natriumcarbonat alkalisch zu machen und von Neuem mit Aether zu extrahiren. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Alkaloid als eine gelbbraune, krystallinische Masse zurück. Die weitere Reinigung geschieht durch Neutralisiren der Base mit verdünnter Schwefelsäure, Entfärben der erzielten Lösung mit Thierkohle und schliessliche fractionirte Fällung mit Natriumcarbonat, wobei zunächst das Hygrin und die amorphen Basen, später das Cocaïn ausgeschieden wird. Das auf diese Weise gewonnene Cocaïn ist endlich aus heissem Alkohol oder aus siedendem Petroleumäther umzukrystallisiren.

In neuester Zeit wird Cocaïnhydrochlorid als Rohmaterial aus Amerika in den Handel gebracht und in Deutschland etc. nur auf *Cocaïnum purum*, bezüglich auf *Cocaïnum hydrochloricum purum*, verarbeitet. Zur Gewinnung dieses Rohcocaïns werden die gepulverten Cocablätter mit schwacher Natronlauge durchfeuchtet und unter häufigem Umrühren mit Petroleum (Siedep. 200 bis 250° C.) zwei Stunden lang mässig erwärmt. Die Flüssigkeit wird alsdann abgepresst, die Petroleumschicht getrennt und letztere mit verdünnter Salzsäure

bis zur Neutralisation versetzt. Das Cocaïnhydrochlorid scheidet sich hierauf als weisser Niederschlag aus, der gesammelt, gepresst und getrocknet wird. Der Rest des Cocaïns wird durch Eindampfen der wässerigen Flüssigkeit gewonnen.

Die quantitative Bestimmung des Cocaïns in den Cocablättern pflegt entsprechend obigen Darstellungsmethoden zur Ausführung zu gelangen.

Aus Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3$ (s. unten), lässt sich Cocaïn auf verschiedene Weise regeneriren: durch Erhitzen desselben mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl auf 100° C.; durch Ueberführung von Ecgonin in Benzoylecgonin (s. unten) und Erhitzen desselben mit Natriummethylat: $CH^3.ONa$, und Jodmethyl auf 100° C.; durch Ueberführung von Ecgonin in das Hydrochlorid seines Methyläthers: $C^9H^{14}(CH^3)NO^3, HCl + H^2O$; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Ecgonin in Methylalkohol und Erhitzen dieses Aethers mit einer gleichen Gewichtsmenge Benzoylchlorid im Wasserbad:

$$\underset{\text{Ecgoninmethyläther}}{C^9H^{14}(CH^3)NO^3} + C^6H^5{-}COCl = HCl + \underset{\text{Cocaïn.}}{C^9H^{13}(CH^3)(C^6H^5.CO)NO^3}$$

Da die in den Cocablättern vorkommenden schwer- oder unkrystallisirbaren Nebenalkaloide, sowie die Cocabasen anderer Cocaarten sämmtlich beim Kochen mit Salzsäure Ecgonin, bezüglich beim Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure direct Ecgoninmethyläther liefern, so können die Mutterlaugen von der Cocaïndarstellung, sowie auch die fremden Cocabasen zur Gewinnung von synthetischem Cocaïn dienen.

Eigenschaften. Das Cocaïn bildet grosse, farblose, stark alkalisch reagirende, bei 98° schmelzende, vier- bis sechsseitige, monokline Prismen von bitterlichem, die Zungennerven vorübergehend betäubendem Geschmack. Es löst sich in etwa 700 Thln. Wasser von 12° C., leicht in Alkohol und in Aether. Diese Lösungen sind linksdrehend. Verdünnte Säuren lösen das Cocaïn sehr leicht auf unter Bildung von meist krystallisirbaren, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Salzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° C. wird es gespalten in Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3$:

$$C^{17}H^{21}NO^4 + 2H^2O = C^9H^{15}NO^3 + C^7H^6O^2 + CH^4O.$$

Ein Theil des hierbei gebildeten Methylalkohols wird in Chlormethyl und in Benzoësäuremethyläther übergeführt. Eine analoge Zersetzung des Cocaïns wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Barytwasser erzielt.

Die allgemeinen Alkaloidreagentien verursachen in der verdünnten Lösung des salzsauren Cocaïns starke Fällungen. Besonders charakteristische, den Nachweis des Cocaïns in toxikologischen Fällen ermöglichende Reactionen sind bisher nur wenig bekannt. Für letztere Zwecke ist daher auch die physiologische Wirkung des Cocaïns mit ins Auge zu fassen.

Vermischt man einige Tropfen einer wässerigen Cocaïnlösung mit 2 bis 3 ccm Chlorwasser und darauf mit 2 bis 3 Tropfen Palladiumchlorürlösung von 5 Proc., so entsteht ein schön rother Niederschlag, der durch Wasser langsam zersetzt wird. In Alkohol und in Aether ist derselbe unlöslich, von Natriumthiosulfat wird er gelöst (Geitherr).

Löst man 0,05 g Cocaïnhydrochlorid in 5 ccm Wasser und fügt der Lösung fünf Tropfen Chromsäurelösung von 5 Proc. zu, so entsteht bei jedem einfallenden Tropfen ein deutlicher Niederschlag, welcher sich jedoch sofort wieder löst. Setzt man jedoch alsdann 1 ccm concentrirte Salzsäure obiger Mischung zu, so scheidet sich sofort ein starker, orangefarbener Niederschlag von Cocaïnchromat: $C^{17}H^{21}NO^4, H^2CrO^4$, aus. Die gleiche Reaction tritt auch ein

unter Anwendung von Kaliumchromat- und Kaliumdichromatlösung, deren Concentration einem Gehalt von 5 Proc. Chromsäure entspricht (nach Mezger noch in einer Verdünnung von 1 : 1000).

Wird Cocaïn (0,1 g) mit concentrirter Schwefelsäure (1 ccm) in einem Reagensglas etwa 5 Minuten lang auf 100° C. erwärmt, so macht sich nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm Wasser der Geruch nach Benzoësäuremethyläther bemerkbar, ferner findet beim Erkalten der Mischung eine reichliche Ausscheidung von Benzoësäure statt. Dieser Geruch ist verschieden von dem, welchen das Atropin unter den gleichen Bedingungen entwickelt.

Das Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$ (Links-Ecgonin), krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, neutral reagirenden, bei 198° C. schmelzenden, süsslich bitter schmeckenden, monoklinen Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Es löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Ecgonin besitzt den Charakter einer einsäurigen Base, indem es sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen verbindet, es zeigt aber auch gleichzeitig die Eigenschaften einer schwachen Säure, indem es auch mit Basen salzartige Verbindungen liefert.

Beim Kochen mit $POCl^3$ geht das Ecgonin in Anhydroecgonin: $C^9H^{13}NO^2$, über. Die gleiche Verbindung entsteht bei achtstündigem Erhitzen von Cocaïn mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, auf 140° C. Das Anhydroecgonin bildet farblose, bei 235° C. schmelzende Krystalle, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Behandlung mit verdünnter Chamäleonlösung geht das Anhydroecgonin wieder in Ecgonin über. Bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat geht das Ecgonin in Cocayloxyessigsäure: $C^8H^{13}NO^3$, über. Letztere Säure krystallisirt in langen, bei 233° C. schmelzenden Nadeln. Durch achtstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 270 bis 280° C. wird das Anhydroecgonin unter Bildung von Tropidin: $C^8H^{13}N$ (s. S. 1332) und anderen Körpern zersetzt. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht das Links- und Rechts-Ecgonin in Tropinsäure (s. S. 1333) über, die sich von der optisch inactiven, aus Tropin dargestellten Säure nur dadurch unterscheidet, dass sie rechtsdrehend ist. Ausser letzterer Säure entsteht hierbei noch die in Wasser und Alkohol leicht lösliche, einbasische Ecgoninsäure: $C^7H^{11}NO^3$, welche bei 117° C. schmilzt und linksdrehend ist. Eine mit der Ecgoninsäure gleich zusammengesetzte und ihr sehr ähnliche Säure wird auch aus dem Tropin durch Oxydation erhalten. Ueber die Beziehungen des Ecgonins und Tropins zu einander siehe S. 1333.

Wird 1 Thl. Links-Ecgonin mit 1 Thl. Kalihydrat und 2 Thln. Wasser 24 Stunden lang im Wasserbad erwärmt, so geht es in das damit isomere Rechts-Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$, über. Dasselbe krystallisirt aus heissem absoluten Alkohol in farblosen, bei 254° C. schmelzenden, monoklinen Prismen, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol sind. Die wässerige Lösung desselben lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Das Rechts-Ecgonin liefert dasselbe Anhydroecgonin wie das gewöhnliche Links-Ecgonin.

Cocaïnhydrochlorid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HCl.

Moleculargewicht: 339,5.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{21}NO^4$: 89,25; HCl: 10,75.)

Die Darstellung dieses Salzes, sowie die des Cocaïns überhaupt, pflegt von den Fabriken in den Details geheim gehalten zu werden. Cocaïn wird

mit mässig verdünnter Salzsäure, ohne Anwendung von Wärme, genau neutralisirt, die Lösung im Vacuum eingetrocknet und der krystallinische Rückstand nach dem Entwässern aus einem Gemisch aus absolutem Alkohol mit Aether oder mit Benzol oder Petroleumäther umkrystallisirt. Die gleichen Lösungsmittel können auch zur Reinigung des amerikanischen Rohcocaïnhydrochlorids dienen.

Eigenschaften. Das wasserfreie Cocaïnhydrochlorid bildet farblose, durchsichtige, prismatische, im Roth'schen Apparat (siehe S. 65) bei 186° C. schmelzende Krystalle, die sich leicht in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaction lösen. Diese Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Die wässerige Lösung besitzt bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge vorübergehend das Gefühl der Unempfindlichkeit hervor. Aus Wasser krystallisirt das Cocaïnhydrochlorid mit 2 Mol. Krystallwasser in kurzen, spröden Prismen, die jedoch schon an trockner Luft einen Theil ihres Krystallwassers verlieren.

Fügt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung des Cocaïnhydrochlorids tropfenweise Kaliumpermanganatlösung (1 : 100), so scheiden sich violette Kryställchen von Cocaïnpermanganat aus. Die wässerige Lösung des Cocaïnhydrochlorids neigt sehr zur Zersetzung. Platin- und Goldchlorid scheiden daraus gelbe Niederschläge: $(C^{17}H^{21}NO^4, HCl)^2 + PtCl^4$ und $C^{17}H^{21}NO^4, HCl + AuCl^3$, ab.

Gegen Palladiumchlorür, Chromsäure und gegen Schwefelsäure verhält sich das Cocaïnhydrochlorid wie das Cocaïn selbst (s. S. 1357 u. f.). Wird es mit einer gleichen Menge Calomel zusammengerieben, so schwärzt sich die Mischung beim Befeuchten mit Wasser in Folge einer Ausscheidung von Quecksilber.

Prüfung. Die Reinheit des in ausgedehntem Maasse zu arzneilichen Zwecken verwendeten Cocaïnhydrochlorids ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die Flüchtigkeit und die klare und neutrale Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. In 1 ccm reiner Schwefelsäure und in 1 ccm Salpetersäure von 25 Proc. löse sich je 0,1 g des Salzes ohne Färbung auf. 0,1 g Cocaïnhydrochlorid, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, liefere eine Flüssigkeit, die durch einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) violett gefärbt wird. Letztere Färbung verliere, vor Staub geschützt, innerhalb einer halben Stunde kaum an Intensität.

Das Sulfat, Acetat und Nitrat des Cocaïns zeichnen sich nicht durch Krystallisationsfähigkeit aus.

Rechts-Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$ (Isococaïn), wird synthetisch aus dem Rechts-Ecgonin in derselben Weise dargestellt, wie das gewöhnliche Links-Cocaïn aus Links-Ecgonin (s. S. 1357). Das Rechts-Cocaïn bildet eine farblose, bei 46 bis 47° C. schmelzende, strahlig-krystallinische Masse. Das Hydrochlorid und das Nitrat des Rechts-Cocaïns sind in Wasser schwer löslich. Ihre Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Benzoylecgonin: $C^{16}H^{19}NO^4 + 4H^2O$ oder $C^9H^{14}NO^3.C^7H^5O + 4H^2O$, kommt neben Cocaïn in den Cocablättern vor. Es wird gebildet durch zehnstündiges Kochen von Cocaïn mit Wasser; durch einstündiges Digeriren von 2 Thln. Ecgonin, 1 Thl. Wasser und 1 Thl. Benzoësäureanhydrid und Ausschütteln mit Aether, wobei Benzoylecgonin zurückbleibt. Flache, säulenförmige, rhombische Krystalle, die wasserhaltig bei 86 bis 87° C., wasserfrei bei 195° C. schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Kaliumpermanganat

erzeugt in alkalischer Lösung Cocaylbenzoyloxyessigsäure: $C^{15}H^{17}NO^{4}$, grosse, bei 230° C. schmelzende Prismen.

Cinnamylecgonin: $C^{18}H^{21}NO^{4}$ oder $C^{9}H^{14}NO^{3}.C^{9}H^{7}O$, wird durch Digestion von Ecgonin, Wasser und Zimmtsäureanhydrid erhalten. Glasglänzende, bei 216° C. schmelzende Nadeln. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung desselben in Methylalkohol geht es in Cinnamylcocaïn: $C^{19}H^{23}NO^{4}$, über. Letzteres bildet glasglänzende, bei 121° C. schmelzende Krystalle. Linksdrehend. Cinnamylecgonin und Cinnamylcocaïn kommen in den javanischen und ostindischen, bisweilen auch in peruvianischen und bolivianischen Cocablättern vor.

α-Truxillin (Cocamin, Isoatropylcocaïn): $C^{19}H^{23}NO^{4}$, findet sich unter den amorphen Cocabasen der Cocablätter, besonders in der Truxillo-Coca und in den javanischen und ostindischen Cocablättern. Es bildet eine amorphe, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösliche Masse. Zerfällt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ecgonin, Methylalkohol und α-Truxillsäure: $(C^{9}H^{8}O^{2})^{2}$. Hesse bezeichnet diese bei 274° C. schmelzende Säure als Cocasäure. Liebermann isolirte aus den Spaltungsproducten der amorphen Cocabasen ausser jener α-Truxillsäure noch drei weitere isomere Säuren der Formel $(C^{9}H^{8}O^{2})^{2}$, die β-, γ- und δ-Truxillsäure, welche als Polymere der Zimmtsäure aufzufassen sind, weil sie durch Destillation in letztere übergehen (s. S. 1026). Die diesen Säuren entsprechenden, anscheinend amorphen Cocabasen, welche bisher noch nicht isolirt sind, würden als β-, γ-, δ-Truxillin zu bezeichnen sein.

Benzoylpseudotropeïn: $C^{15}H^{19}NO^{2}$, findet sich neben Cocaïn und anderen Cocabasen in der Java-Coca. Dasselbe bildet weisse, fettglänzende, bei 49° C. schmelzende Tafeln, die schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn sind. Das Benzoylpseudotropeïn reagirt stark alkalisch; seine Lösungen sind optisch inactiv. Beim Kochen mit Salzsäure wird es in Benzoësäure und Pseudotropin: $C^{8}H^{15}NO$, gespalten. Letzteres bildet, aus Aether krystallisirt, farblose, bei 106 bis 107° C. schmelzende Nadeln, welche sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind. Das Pseudotropin siedet bei 237 bis 238° C. Das Pseudotropingoldchlorid: $C^{8}H^{15}NO, HCl + AuCl^{3}$, bildet gelbe, bei 225° C. schmelzende Blättchen. Das Pseudotropinplatinchlorid: $(C^{8}H^{15}NO, HCl)^{2}PtCl^{4} + 4H^{2}O$, krystallisirt in glänzenden, orangerothen, in Wasser ziemlich leicht löslichen, monoklinen Tafeln.

Homologe des Cocaïns werden gebildet durch Behandeln der Aether des Ecgonins (vergl. synthetisches Cocaïn) mit Benzoylchlorid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoylecgonin in den betreffenden Alkoholen, z. B.:

$$C^{9}H^{14}(C^{2}H^{5})NO^{3} + C^{6}H^{5}.COCl = HCl + C^{9}H^{13}(C^{2}H^{5})(C^{6}H^{5}.CO)NO^{3}$$

Ecgoninäthyläther — Cocäthylin

$$C^{9}H^{14}(C^{6}H^{5}.CO)NO^{3} + C^{2}H^{5}.OH = H^{2}O + C^{9}H^{13}(C^{2}H^{5})(C^{6}H^{5}.CO)NO^{3}$$

Benzoylecgonin — Cocäthylin.

Das Cocäthylin oder der Benzoylecgoninäthyläther: $C^{18}H^{23}NO^{4}$, bildet glasglänzende, bei 108 bis 109° C. schmelzende Prismen; der entsprechende Propyläther: $C^{19}H^{25}NO^{4}$, flache, bei 78 bis 79° C. schmelzende Prismen; der Isobutyläther: $C^{20}H^{27}NO^{4}$, kurze, bei 61 bis 62° C. schmelzende Prismen.

Ob die als **Isococamin**, **Homococamin** und **Homoisococamin** bezeichneten amorphen Basen wirklich in den Cocablättern existiren, ist noch zweifelhaft.

Ausser den Cocabasen sind in den Cocablättern amorphe, durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt werdende **Cocagerbsäure** und **Cocawachs** enthalten. In den ostindischen Cocablättern soll **Cocetin**: $C^{17}H^{22}O^{10} + 2H^2O$, ein dem Quercetin ähnlicher Körper, in einer Bolivia-Coca **Carotin** (s. dort) vorkommen. Das Wachs der javanischen Cocablätter enthält nach O. **Hesse** **β-Cerotinon**: $C^{53}H^{106}O$, ein Keton, welches in weissen, bei 66° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt, **Cerin** (s. S. 589) und die Myristicinsäure- und Palmitinsäureäther des β-Amyrins (s. S. 1180).

Piperin: $C^{17}H^{19}NO^3$.

Das von **Oerstedt** im Jahre 1819 entdeckte Piperin findet sich in den unreifen und den reifen Früchten des *Piper nigrum*, in den Fruchtkolben von *Chavica officinarum* und *Ch. Roxburgii*, dem sogenannten langen Pfeffer, und in den Früchten von *Cubeba Clusii* und *C. Lowong*. Ob die Beeren von *Schinus mollis* und die Rinde von *Liriodendron tulipifera* Piperin enthalten, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung des Piperins extrahirt man den zerkleinerten weissen Pfeffer mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und behandelt den extractartigen Rückstand zur Entfernung von Harz etc. mit Kalilauge. Das zurückbleibende Rohpiperin wird mit Wasser gewaschen und durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Thierkohle, gereinigt. Die Ausbeute an Piperin beträgt 7 bis 9 Proc.

Synthetisch wird das Piperin durch Erwärmen von Piperidin mit Piperinsäurechlorid in Benzollösung gebildet:

$$\underset{\text{Piperidin}}{C^5H^{11}N} + \underset{\text{Piperinsäurechlorid}}{C^{12}H^9O^3Cl} = HCl + \underset{\text{Piperin.}}{C^5H^{10}N.C^{12}H^9O^3}$$

Das Piperin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 128 bis 129° C. schmelzenden, vierseitigen, monoklinen Prismen, die im reinen Zustand fast geschmacklos sind, im unreinen Zustand, sowie in alkoholischer Lösung aber brennend scharf schmecken. Das Piperin reagirt nicht alkalisch und ist optisch inactiv. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, reichlicher wird es von Alkohol (1 : 30), besonders in der Siedehitze (1 : 1), gelöst. Auch in Aether, Chloroform und Benzol ist dasselbe löslich. Das Piperin ist nur eine sehr schwache Base; verdünnte Mineralsäuren lösen es daher nur wenig, und zwar ohne sich damit zu Salzen zu verbinden. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die bald in Dunkelbraun und allmälig in Grünbraun übergeht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein orangerothes Harz, welches sich in wässerigem Aetzkali mit blutrother Farbe löst. Durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (1 Thl. Piperin, 1 Thl. Kalihydrat, 5 Thle. Alkohol, 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht) wird das Piperin gespalten in **Piperidin**: $C^5H^{11}N$, und in **Piperinsäure**: $C^{12}H^{10}O^4$:

$$C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O = C^5H^{11}N + C^{12}H^{10}O^4.$$

Das **Piperidin** (**Hexahydropyridin**): $C^5H^{11}N$, findet sich in geringer Menge im Pfeffer (0,2 bis 0,7 Proc.) vor. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Reduction von Pyridin mit Zinn und Salzsäure oder mit Natrium in alkoholischer Lösung:

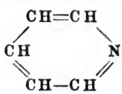
$$\underset{\text{Pyridin}}{C^5H^5N} + 6H = \underset{\text{Piperidin;}}{C^5H^{11}N}$$

sowie durch Erhitzen von salzsaurem Pentamethylendiamin (s. S. 672). Das Piperidin, welches auch bei der Destillation des Piperins mit der dreifachen Menge Natronkalk erhalten wird, ist eine farblose, nach Ammoniak und Pfeffer riechende, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche bei 106° C. siedet. Mit Wasser und Alkohol mischt es sich in jedem Mengenverhältniss. Mit Säuren verbindet es sich zu gut krystallisirenden Salzen. Das Piperidin ist ein secundäres Amin, in welchem leicht ein Atom Wasserstoff durch Alkohol- oder durch Säureradicale ersetzt werden kann. Methylpiperidin: $C^5H^{10}N.CH^3$, und Aethylpiperidin: $C^5H^{10}N.C^2H^5$, sind farblose, bei 107° C., bezüglich bei 128° C. siedende Flüssigkeiten. Sie entstehen durch directe Einwirkung von CH^3J oder C^2H^5J auf Piperidin, oder durch Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Methyl- oder Aethylalkohol auf 200° C. Aus den hierbei zunächst gebildeten HJ- oder HCl-Salzen sind dann die Basen selbst durch Kalihydrat abzuscheiden.

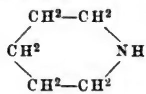
Wasserstoffsuperoxyd führt in dreiprocentiger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Piperidin über in Glutarsäure: $C^5H^8O^4$ (siehe S. 457); Glutarsäureimid: $C^5H^6O^2.NH$, in glänzenden, bei 154,5° C. schmelzenden Tafeln krystallisirend; δ-Amidovaleriansäurealdehyd: $NH^2.CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—COH$, weisse, bei 39° C. schmelzende, sehr leicht flüchtige Blättchen bildend; und in das phenolartige, bei 129° C. schmelzende α-Oxypiperidin: $C^5H^{10}(OH)N$.

Das Benzoylpiperidin: $C^5H^{10}N.C^7H^5O$ (aus $C^6H^5—COCl$ und $C^5H^{11}N$ darstellbar), bildet farblose, bei 48° C. schmelzende, lange Prismen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Benzoylamidovaleriansäure: $(C^6H^5.CO)NH.C^5H^9O^2$, über, aus der durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die normale δ-Amidovaleriansäure: $NH^2.CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$, in farblosen, bei 158° C. schmelzenden Blättchen erhalten werden kann (s. S. 393).

Ein dem Benzoylpiperidin entsprechender Körper ist auch das Piperin, welches aufzufassen ist als Piperidin, in dem das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch das Radical der Piperinsäure ersetzt ist: $C^5H^{10}N.C^{12}H^9O^3$. Das Piperidin steht in naher Beziehung zu dem Pyridin:



Pyridin



Piperidin.

Durch Oxydation mittelst Silberoxyd oder Ferricyankalium, oder beim Erhitzen mit Brom, oder bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 300° C. wird das Piperidin in Pyridin verwandelt, umgekehrt wird das Pyridin durch Reduction (s. oben) in Piperidin übergeführt. Wird das durch wiederholte Einwirkung von Jodmethyl und schliessliche Behandlung mit Silberoxyd (durch erschöpfende Methylirung, vergl. S. 1256) aus dem Piperidin gebildete Trimethylpiperylammoniumhydroxyd: $C^5H^9(CH^3)^3N.OH$, trocken destillirt, so zerfällt es in Trimethylamin, Methylalkohol und Piperylen: C^5H^8, eine farblose, bei 42° C. siedende Flüssigkeit.

Die Piperinsäure: $C^{12}H^{10}O^4$ oder $C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2$ \ $CH=CH—CH=CH—CO.OH$, durch Salzsäure aus ihrem Kaliumsalz (s. oben) abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, verfilzten, bei 216 bis 217° C. schmelzenden Nadeln.

welche fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in siedendem Alkohol sind. Synthetisch wird die Piperinsäure durch sechsstündiges Kochen von 1 Thl. Piperonal-Acroleïn, 1 Thl. wasserfreien Natriumacetats und 4 Thln. Essigsäureanhydrid erhalten. Das hierzu erforderliche Piperonal-Acroleïn: $C^6H^3<^O_O>CH^2.CH{=}CH{-}COH$, resultirt, wenn eine Mischung von 10 Thln. Piperonal (siehe S. 965), 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge von 10 Proc., unter zeitweiligem Umschütteln, 48 Stunden sich selbst überlassen wird; gelbe, bei 70° C. schmelzende Blättchen. Mit nascirendem Wasserstoff verbindet sich die Piperinsäure zu α- und β-Hydropiperinsäure: $C^{12}H^{12}O^4$, welche als α-Verbindung in farblosen, bei 78° C. schmelzenden Nadeln, als β-Verbindung in dünnen, bei 131° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird die Lösung von 1 Thl. piperinsaurem Kalium in 24 Thln. heissen Wassers mit 2 Thln. Kaliumpermanganat, gelöst in 40 Thln. Wasser, nach dem Abfiltriren und Auswaschen des gebildeten Manganniederschlags destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen Piperonal (Methylen-Protocatechualdehyd): $C^8H^6O^3$, siehe S. 965, über. Concentrirte Schwefelsäure löst die Piperinsäure mit blutrother Farbe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Protocatechusäure (s. S. 1009), Essigsäure und Oxalsäure verwandelt.

Das Piperin hat periodisch als Surrogat des Chinins arzneiliche Anwendung gefunden.

Piperidinbasen werden die Hexahydrüre des Pyridins und seiner Alkylsubstitutionsproducte genannt. Dieselben entstehen, entsprechend dem Piperidin aus Pyridin, durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung der alkylirten Pyridine in absolutem Alkohol, z. B.:

$$\underset{\text{Picolin}}{C^5H^4(CH^3)N} + 6H = \underset{\text{Methylpiperidin}}{C^5H^9(CH^3).NH}$$

$$\underset{\text{Lutidin}}{C^5H^3(CH^3)^2N} + 6H = \underset{\text{Dimethylpiperidin (Lupetidin)}}{C^5H^8(CH^3)^2.NH}$$

α-Methylpiperidin: $C^5H^9(CH^3).NH$ (α-Pipecolin), siedet bei 118 bis 119° C.; β-Methylpiperidin: $C^5H^9(CH^3).NH$ (β-Pipecolin), bei 124 bis 126° C.; α, α'-Dimethylpiperidin: $C^5H^8(CH^3)^2.NH$, bei 127 bis 130° C.; α, γ-Dimethylpiperidin: $C^5H^8(CH^3)^2.NH$, bei 140 bis 142° C.

Piperideïnbasen nennt man Basen, die zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten, als die entsprechenden Piperidinbasen. Dieselben sind als Tetrahydropyridine zu betrachten. Sie entstehen durch Einwirkung von Brom auf die Piperidinbasen und darauf folgende Behandlung des entstehenden Products mit Natronlauge, oder durch Einwirkung von Piperidinbasen auf siedende Chlorkalklösung und darauf folgende Behandlung der hierbei am Stickstoffatom chlorirten Piperidine mit alkoholischer Kalilauge.

Das eigentliche Piperideïn: C^5H^9N, welches als ein öliges, stark basisches Liquidum bei der Destillation von δ-Amidovaleriansäurealdehyd (s. S. 1362) mit wenig Aetzkali entsteht, geht leicht in das bei 61° C. schmelzende Dipiperideïn: $C^{10}H^{18}N^2$, über. Zu den Piperideïnen gehören die Coniceïne (s. S. 1269).

Als Piperovatin: $C^{16}H^{21}NO^4$, wird ein dem Piperin ähnliches Alkaloid bezeichnet, welches in den Blättern, den Stengeln und in der Wurzel von *Piper ovatum* vorkommt. Es bildet feine Nadeln, die in Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich sind. Es wirkt als Herzgift.

In naher Beziehung zu dem Piperovatin scheint das Pellitorin des *Anacyclus pyrethrum* zu stehen.

Arecanussbasen.

Die Areca- oder Betelnüsse, die Samen der ursprünglich auf den Sundainseln einheimischen, jetzt auch in Vorder- und Hinterindien und auf den Philippinen cultivirten Arecapalme, *Areca Catechu*, enthalten etwa 15 Proc. Gerbstoff, 14 Proc. Fett, Farbstoffe etc., 0,1 Proc. Arecaïn, 0,07 bis 0,1 Proc. Arecolin, geringe Mengen von Cholin (s. S. 668), Guvacin, Arecaïdin, sowie eines, dem Guvacin ähnlichen, bisher nicht näher bekannten Alkaloids. Das Mengenverhältniss der Einzelbasen ist in den Arecanüssen kein constantes.

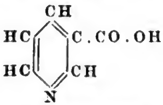
Die gepulverten Samen werden zur Gewinnung der Alkaloide mit Wasser, dem auf 1 kg Samen 2 g Schwefelsäure zugesetzt sind, dreimal kalt ausgezogen, die filtrirten Auszüge bis auf das Gewicht der angewendeten Samen eingedampft und hieraus, nach dem Erkalten und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, die Alkaloide mit Wismuthjodid-Jodkalium, unter Vermeidung eines Ueberschusses, ausgefällt. Der entstandene rothe Niederschlag wird alsdann nach dem Absetzen abfiltrirt, ausgewaschen und mit Baryumcarbonat und Wasser gekocht. Die abfiltrirte Alkaloidlösung wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, mit Aetzbaryt versetzt und sofort mit Aether, welcher nur das Arecolin aufnimmt, ausgeschüttelt. Die rückständige Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure neutralisirt, daraus, nach dem Filtriren, durch Silbersulfat das Jod ausgefällt, die Schwefelsäure durch Barytwasser und darauf folgendes Einleiten von CO^2 der Baryt beseitigt und die so erzielte Lösung der freien Alkaloide zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit kaltem, absolutem Alkohol wird Cholin gelöst, wogegen das Guvacin, Arecaïdin und Arecaïn ungelöst bleiben. Zur Trennung der letzteren Basen suspendirt man sie in absolutem Methylalkohol und leitet trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Hierdurch wird Arecaïdin in Arecolin verwandelt, welches als Hydrochlorid in Lösung geht, wogegen die Hydrochloride des Arecaïns und Guvacins ungelöst bleiben. Die durch Ag^2CO^3 aus diesen Hydrochloriden frei gemachten Basen sind durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zu trennen. Hierbei wird das schwer lösliche Guvacin zunächst ausgeschieden, während Arecaïn in den Mutterlaugen verbleibt.

Arecolin: $C^8H^{13}NO^2$, bildet eine farblose, geruchlose, ölige, stark alkalisch reagirende, gegen 220° C. siedende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform in jedem Verhältniss löslich ist. Die Salze desselben sind meist krystallisirbar. Die allgemeinen Alkaloidreagentien, mit Ausnahme von Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Gerbsäure, bewirken Fällungen. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° C. wird das Arecolin in CH^3Cl und Arecaïdin: $C^7H^{11}NO^2$, gespalten, umgekehrt kann das Arecaïdin durch Methylirung (siehe oben) wieder in Arecolin verwandelt werden. Das bromwasserstoffsaure Arecolin: $C^8H^{13}NO^2, HBr$, krystallisirt aus Alkohol in luftbeständigen, bei 167 bis 168° C. schmelzenden Prismen. Das Arecolin wirkt bandwurmtreibend.

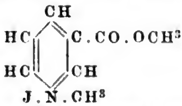
Arecaïdin: $C^7H^{11}NO^2 + H^2O$, bildet farblose, luftbeständige, bei 223 bis 224° C. schmelzende, dicke Tafeln, welche leicht löslich in Wasser, wenig löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether und in Chloroform sind. Das Arecaïdin, welches den Charakter einer schwachen einbasischen Säure

trägt, wirkt reducirend. Durch Reduction mit Natrium in heisser alkoholischer Lösung wird es in Dihydroarecaïdin: $C^7H^{13}NO^2 + H^2O$ (Methyl-β-Piperidincarbonsäure), welches wasserfrei bei 162 bis 163° C. schmilzt, verwandelt.

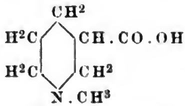
Zur Synthese des Arecaïdins, welches als Methyltetrahydronicotinsäure anzusprechen ist, wird Trigonellin oder das Jodmethylat des Nicotinsäuremethyläthers (s. S. 1226) ein bis zwei Tage mit Zinn und Salzsäure erhitzt, das Reductionsproduct alsdann durch H^2S von Zinn befreit, die Lösung hierauf etwas eingedampft und mit Ag^2O behandelt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird hierauf durch H^2S von Silber befreit und die so erzielte Lösung der freien Säuren schliesslich zur Trockne verdampft. Aus diesem Verdampfungsrückstand extrahirt Chloroform die Methyl-Hexahydronicotinsäure, welche mit dem Dihydroarecaïdin identisch ist. Behandelt man alsdann das Ungelöste mit absolutem Alkohol, so restirt die mit dem Arecaïdin identische Methyl-Tetrahydronicotinsäure:



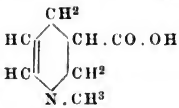
Nicotinsäure



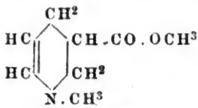
Nicotinsäuremethyläther-Jodmethylat



Dihydroarecaïdin



Arecaïdin



Arecolin.

Guvacin: $C^6H^9NO^2$, bildet farblose, luftbeständige, bei 271 bis 272° C. schmelzende, glänzende Krystalle, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief roth. Das Guvacin zeigt neutrale Reaction, liefert jedoch mit Säuren gut krystallisirende Salze. Es ist eine secundäre Base. Wird das Guvacin in methylalkoholischer Lösung mit Natrium und methylschwefelsaurem Kalium auf 150° C. erhitzt, so geht es in Methylguvacin: $C^6H^8O^2.N.CH^3$, welches mit Arecaïn identisch ist, über. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert das Guvacin β-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$.

Arecaïn: $C^7H^{11}NO^2 + H^2O$, bildet farblose, luftbeständige, neutral reagirende Krystalle (aus Alkohol von 60 Proc.). Sie sind leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Wasserfrei schmilzt es unter Aufschäumen bei 213° C. Das Arecaïn bildet leicht lösliche, sauer reagirende Salze. Es ist, ebenso wie das Arecaïdin und Guvacin, physiologisch unwirksam.

Pauçin: $C^{27}H^{39}N^5O^5 + 6\frac{1}{2}H^2O$, wird ein Alkaloid genannt, welches in den Pauçonnüssen, den Früchten der im Congogebiet vorkommenden *Pentaclethra macrophylla*, vorkommt. Das Pauçin, dessen Darstellungsweise nicht veröffentlicht ist, bildet gelbe, bei 126° C. schmelzende Blättchen, welche in Aether und in Chloroform nicht löslich sind. Es lässt sich aus heissem Wasser und heissem Weingeist umkrystallisiren, indessen tritt dabei unter Grünfärbung Zersetzung ein. Die Lösung des Alkaloids in Natronlauge färbt sich rasch braunroth.

Das Pauçinchlorhydrat: $C^{27}H^{39}N^5O^5, 2HCl + 6H^2O$, bildet weisse, bei 246° C. schmelzende, wetzsteinartige Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° C., sowie beim Kochen mit Kalilauge wird Dimethylamin abgespalten (E. Merck).

Sinapin: $C^{16}H^{23}NO^5$. Das Sinapin findet sich als rhodanwasserstoffsaures Salz in den Samen des weissen Senfs, *Sinapis alba*, sowie in den Samen von *Sinapis nigra* und, wie es scheint, auch von *Turritis glabra*. Dasselbe tritt ferner auf als Zersetzungsproduct des in dem weissen Senf enthaltenen Glycosids Sinalbin: $C^{30}H^{44}N^2S^2O^{16}$ (s. dort).

Zur Darstellung des Sinapins wird fein gepulverter, entölter, weisser Senf mit siedendem Alkohol von 85 Proc. extrahirt, die Auszüge heiss colirt und der Rückstand heiss abgepresst. Nachdem sich beim Erkalten das Sinalbin (s. dort) ausgeschieden, befreit man die Flüssigkeit durch Destillation von Alkohol und stellt den von der darauf schwimmenden Oelschicht befreiten Destillationsrückstand, nach Zusatz von etwas Rhodankaliumlösung, zur Krystallisation bei Seite. Die nach etwa achttägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden von der dickflüssigen Mutterlauge möglichst befreit, nach dem Anfeuchten mit Alkohol gepresst und endlich aus siedendem Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute an rhodanwasserstoffsaurem Sinapin beträgt 0,1 Proc.

Im freien Zustand ist das Sinapin wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht rein zu erhalten. Die Salze desselben, von denen das Hydrochlorid, Sulfat (s. Sinalbin) und Nitrat gut krystallisiren, sind ungefärbt; sie sind beständiger als die freie Base. Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Aetzalkalien, in Folge der Abscheidung der freien Base, sofort gelb.

Das rhodanwasserstoffsaure Sinapin: $C^{16}H^{23}NO^5, CNSH$, bildet farblose, geruchlose, glänzende, sternförmig gruppirte oder zu Warzen vereinigte, feine Prismen, welche bitteren Geschmack besitzen und bei 176° C. schmelzen. In Wasser und in Alkohol ist es, besonders in der Wärme, leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen werden durch Eisenoxydsalze roth gefärbt. Die wässerige Lösung des rhodanwasserstoffsauren Sinapins, ebenso wie die der freien Base, wird durch Kochen mit Aetzalkalien zersetzt, indem sich Cholin: $C^5H^{15}NO^2$ (Sinkalin, siehe S. 668), und Sinapinsäure: $C^{11}H^{12}O^5$, bildet:

$$C^{16}H^{23}NO^5 + 2H^2O = C^5H^{15}NO^2 + C^{11}H^{12}O^5.$$

Die Sinapinsäure bildet kleine, farblose, bei 186,5 bis 192° C. schmelzende Krystalle, die sich schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, nicht in Aether lösen. Sie ist eine einbasische und zweiatomige Säure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat scheint Pyrogallol gebildet zu werden. Die Sinapinsäure ist vielleicht als Butylengallussäure: $C^6H^2{<}^{O}_{O}{>}C^4H^8(OH)CO.OH$, anzusehen.

Senecionin und Senecin sind zwei, bisher wenig bekannte Alkaloide, welche in *Senecio vulgaris* in geringer Menge vorkommen sollen. Zur Darstellung dieser Basen wird das mit Ammoniak durchfeuchtete Pflanzenpulver mit Chloroform erschöpft, die Chloroformlösung mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, letztere Lösung wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und von Neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Rückstand wird mit Alkohol von 80 Proc. in der Kälte behandelt und das Ungelöste aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich das Senecionin aus, während das Senecin in den

Mutterlaugen verbleibt. Zur Gewinnung des Senecins werden die eingedampften Mutterlaugen mit Aether extrahirt und das Gelöste, behufs weiterer Reinigung, in das Tartrat übergeführt.

Das Senecionin: $C^{16}H^{25}NO^6$ (?), bildet rhombische Tafeln, die sich wenig in Aether und in Alkohol (0,64 : 100), leicht in Chloroform lösen. Aus einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium scheidet Senecionin Berlinerblau ab. Seine Salze sind nicht krystallisirbar.

Das Senecin ist in Aether leicht löslich und krystallisirt daraus in Schuppen. Concentrirte Schwefelsäure wird durch Senecin zunächst gelb, dann rothbraun gefärbt; Salpetersäure färbt sich violett; Vanadinschwefelsäure violettbraun.

Chrysanthemin: $C^{14}H^{28}N^2O^3$, kommt in den Blüthen von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Insectenpulver) vor. Zur Darstellung desselben wird das Insectenpulver mit heissem Wasser ausgezogen, der genügend concentrirte Auszug mit Bleiacetat und Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H^2S von Blei befreit und die Essigsäure durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Aus der mit Thierkohle entfärbten Flüssigkeit wird hierauf das Alkaloid durch Kaliumwismuthjodid ausgefällt, der rothe Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit H^2S zerlegt. Die so erhaltene Alkaloidlösung wird, nach dem Filtriren, alsdann von Jodwasserstoff durch Eindampfen und Behandeln mit Bleicarbonat, darauf mit Silberoxyd befreit und schliesslich im Vacuum verdunstet. Das Chrysanthemin bildet eine syrupartige, über Schwefelsäure krystallinisch erstarrende, alkalisch reagirende, optisch inactive Masse, welche leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist. Dasselbe ist nicht giftig. Seine Salze, von denen saure und neutrale existiren, sind krystallisirbar, jedoch leicht in Wasser löslich.

Durch Oxydationsmittel wird das Chrysanthemin in zerfliessliches Oxychrysanthemin: $C^{14}H^{26}N^2O^3$, verwandelt. Durch Erhitzen mit starker Kalilauge wird das Chrysanthemin gespalten in Trimethylamin, Piperidincarbonsäure: $C^5H^{10}N.CO.OH$, CO^2 und γ-Oxybuttersäure (siehe S. 484); Oxychrysanthemin liefert unter diesen Bedingungen dieselben Verbindungen, nur tritt an Stelle der γ-Oxybuttersäure Bernsteinsäure auf. Beim Kochen mit Säuren wird das Chrysanthemin nicht verändert. Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure auf 150° C. werden CH^3J, C^2H^5J, Tetramethylammoniumjodid: $N(CH^3)^4J$, und Methylpiperidincarbonsäure: $C^5H^9(CH^3)N.CO.OH$, gebildet (F. M. Zuco).

Opiumbasen.

Das Opium, der an der Luft eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält neben zwei indifferenten Verbindungen, dem Meconoisin: $C^8H^{10}O^2$, und dem Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$, eine sehr grosse Anzahl von Alkaloiden, welche zum grösseren Theil an Meconsäure und an Schwefelsäure gebunden sind. Von diesen Opiumbasen sind bisher näher bekannt geworden: Hydrocotarnin, Morphin, Oxydimorphin (Pseudomorphin), Codeïn, Thebaïn, Thebenin, Laudanin, Codamin, Protopin, Papaverin, Cryptopin, Meconidin, Laudanosin, Rhoeadin, Rhoeagenin, Narcotin, Narceïn, Lanthopin, Tritopin, Xanthalin (?) und Gnoscopin (?). Von vorstehenden Alkaloiden ist das Morphin stets in grösster Menge (10 bis 14 Proc.) in dem Opium enthalten. Die Menge des vorhandenen Narcotins schwankt zwischen 4 und 8 Proc., die des Papaverins zwischen 0,5 und 1 Proc., die des Codeïns zwischen 0,2 und 0,8 Proc., die des Thebaïns

zwischen 0,2 und 0,5 Proc. und die des Narceïns zwischen 0,1 und 0,4 Proc. Die übrigen Basen, welche nicht immer in allen Opiumsorten vorkommen, sind noch in wesentlich geringerer Menge vorhanden, so dass ihre Gewinnung nur da möglich ist, wo sich allmälig grosse Mengen von Mutterlaugen von der Morphindarstellung ansammeln. Ausser obigen Bestandtheilen sind in dem Opium noch enthalten wechselnde Mengen von Extractivstoffen, Fett, Wachs, kautschukartiger Substanz, Harz, Pflanzenschleim, Pflanzeneiweiss, Farbstoff, anorganischen Salzen und Spuren von Zucker. Die giftigste und wirksamste der Opiumbasen ist das Thebaïn, dann folgen das Narceïn, das Papaverin, das Codeïn und das Morphin.

Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$ oder $C^{17}H^{17}NO(OH)^2 + H^2O$.

Moleculargewicht: 303.

(In 100 Theilen, C: 67,33; H: 6,27; N: 4,62; O: 15,84; H^2O: 5,94.)

Syn.: *Morphinum*, *Morphinum purum*, Morphium.

Geschichtliches. Im unreinen Zustand war das Morphin als krystallinische Ausscheidung aus Opiumpräparaten bereits im 17. Jahrhundert unter dem Namen *Magisterium Opii* bekannt. Im nahezu reinen Zustand wurde dasselbe fast gleichzeitig von Derosne, Seguin und Sertürner in den Jahren 1803 bis 1805 dargestellt. Letzterer, Apotheker in Einbeck, entdeckte im Jahre 1805, ohne von den Arbeiten Derosne's und Seguin's Kenntniss zu haben, nicht allein die dem Opium eigenthümliche Säure, die Meconsäure, sondern auch eine darin befindliche krystallinische Substanz, deren alkalische Reaction er im Jahre 1806 erkannte. Eine nähere Charakterisirung des Morphins lieferte Sertürner erst am Ende das Jahres 1816 in einer Abhandlung „über das Morphium, die neue salzfähige Grundlage und die Meconsäure als Hauptbestandtheile des Opiums", worin er dasselbe als eine alkalische, salzfähige, dem Ammoniak zunächst sich anschliessende Grundlage kennzeichnete. Die Zusammensetzung des Morphins ermittelten 1823 Dumas und Pelletier.

Vorkommen. Wie bereits erwähnt, bildet das Morphin die Hauptmenge der basischen Bestandtheile des Opiums. Ausser in dem Milchsaft der Kapseln der weiss-, roth-, blau- und lilablühenden Spielarten von *Papaver somniferum* kommt es auch in allen anderen Theilen dieser Pflanze, z. B. in den Blättern, Stengeln und Samen, und zwar am reichlichsten unmittelbar vor der Reife, vor. In dem Maasse wie der Reifungsprocess der Mohnpflanze vorschreitet, verschwindet auch der darin enthaltene Milchsaft und mit diesem auch der Gehalt an Morphin, so dass die reifen Mohnköpfe kaum noch Morphin enthalten. Der Morphingehalt des Opiums ist je nach dessen Herkunft ein sehr verschiedener. Das zu pharmaceutischen Zwecken verwendete kleinasiatische Opium (Smyrnaer, constantinopolitanisches Opium) enthält 10 bis 17 Proc. Morphin, das persische 1 bis 10 Proc., das ostindische 7 bis 10 Proc., das ägyptische 6 bis 8 Proc., das algierische 7 bis 11,5 Proc., das deutsche bis 22 Proc. Ob sich das Morphin auch in den Blättern und den Kapseln von *Papaver Rhoeas*, von *P. orientale* und von *Argemone mexicana*, sowie in Kraut und Wurzel von *Eschscholtzia californica* findet, ist noch zweifelhaft.

Darstellung. Die Darstellung der Opiumalkaloide geschieht nur in chemischen Fabriken, und zwar gewöhnlich nach dem nachstehenden, von Robertson angegebenen und von Gregory und von Anderson verbesserten und weiter vervollständigten Verfahren. Nach Letzterem erschöpft

man behufs Gewinnung der wichtigeren Opiumbasen das zerschnittene Opium mit warmem Wasser, versetzt den geklärten Auszug mit Chlorcalciumlösung, filtrirt das ausgeschiedene meconsaure Calcium ab und dampft das Filtrat, welches die Opiumalkaloide in Gestalt von salzsauren Salzen enthält, zur Consistenz eines dünnen Syrups ein. Ueberlässt man letzteren an einem kühlen Ort einige Tage der Ruhe, so erstarrt er zu einem im Wesentlichen aus salzsaurem Morphin und Codeïn bestehenden Krystallbrei. Der nach dem Abpressen verbleibende krystallinische Rückstand dient zur Darstellung der letzteren beiden Basen, die schwarzbraune Mutterlauge dagegen zur Gewinnung der übrigen Opiumalkaloide. Das Gemisch aus Morphin- und Codeïnhydrochlorid wird zu diesem Zweck zunächst durch Umkrystallisation aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt und die Lösung beider Salze alsdann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch das Morphin gefällt wird, das Codeïn dagegen in Lösung bleibt. Das Morphin wird hierauf gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und endlich wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Ueber die Gewinnung des Codeïns siehe dort.

Die von dem salzsauren Morphin und Codeïn abgepresste Mutterlauge enthält einen Theil des Narcotins (der grössere Theil letzterer Base verbleibt in den Opiumrückständen), sowie das Thebaïn, das Papaverin, das Narceïn, das Meconin und die selteneren Opiumalkaloide. Um die wichtigeren dieser Verbindungen (Narcotin, Thebaïn, Papaverin und Narceïn) zu gewinnen, verdünnt man jene Mutterlauge mit Wasser, filtrirt das ausgeschiedene Harz ab und fügt alsdann so viel Ammoniak zu, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. In letzterem (A) befindet sich das Narcotin, das Thebaïn und der grössere Theil des Papaverins, im Filtrat davon (B) das Narceïn, etwas Papaverin und das Meconin. Zur Trennung ersterer Basen rührt man den Niederschlag (A) mit concentrirter Kalilauge zu einem dünnen Brei an, fügt nach einiger Zeit Wasser zu, filtrirt das ungelöst gebliebene Narcotin ab und krystallisirt es nach dem Auswaschen mit Wasser wiederholt aus siedendem Alkohol um. Die vom Narcotin abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird zur Gewinnung von Thebaïn und Papaverin mit Essigsäure neutralisirt und mit Basisch-Bleiacetat versetzt; hierdurch wird das Papaverin im Verein mit etwas Narcotin, welches sich in der alkalischen Flüssigkeit gelöst hat, und etwas Harz gefällt, nicht dagegen das Thebaïn. Zur Gewinnung des Papaverins wird der erhaltene Bleiniederschlag sodann mit Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung verdunstet und in dem Rückstand Papaverin und Narcotin durch Ueberführung in Oxalate (vergl. Papaverin) von einander getrennt. Behufs Gewinnung des durch Bleiessig nicht gefällten Thebaïns befreit man die Flüssigkeit zunächst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von Blei, fällt alsdann die Base aus der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniak aus und reinigt sie durch Ueberführung in das Tartrat (s. Thebaïn).

Die Flüssigkeit (B), welche von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlag (A) getrennt wurde, dient besonders zur Gewinnung von Narceïn. Zu diesem Zweck versetzt man sie mit einer Lösung von Bleiacetat, filtrirt den entstandenen schmutzigbraunen Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrat das überschüssig zugesetzte Bleiacetat durch verdünnte Schwefelsäure, übersättigt nach abermaliger Filtration mit Ammoniak und überlässt das klare Liquidum bei mässiger Wärme der Verdunstung. Hat die Flüssigkeit eine solche Concentration erreicht, dass sich auf der Oberfläche ein Krystallhäutchen bildet, so stellt man dieselbe einige Tage lang an einen kühlen Ort bei Seite, sammelt hierauf die ausgeschiedenen Narceïnkrystalle, wäscht sie mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter

Zusatz von etwas Thierkohle. Der durch Eindampfen concentrirten Mutterlauge des Narceïns kann das in derselben noch enthaltene Papaverin und Meconin durch Ausschütteln mit Aether, worin das Narceïn unlöslich ist, entzogen werden. Die Scheidung von Papaverin und Meconin lässt sich nach dem Abdestilliren des Aethers leicht durch verdünnte Salzsäure bewirken, da letztere nur das Papaverin, nicht dagegen das Meconin auflöst.

Zur Darstellung der übrigen, in dem Opium nur in sehr geringen Mengen enthaltenen Basen dient besonders die Mutterlauge von der Narceïndarstellung. Die Isolirung derselben ist mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verknüpft, Schwierigkeiten, die nur dann überwunden werden können, wenn sehr grosse Mengen derartiger Mutterlaugen zu Gebote stehen (vergl. Hesse, Ann. d. Chem., Supplem. 8, S. 271 u. f. und Bd. 153, S. 47 u. f.).

Ueber die Trennung der wichtigsten Opiumalkaloide: Morphin, Narcotin, Codeïn, Narceïn, Thebaïn und Papaverin, vgl. auch P. C. Plugge, Archiv der Pharmacie 1887, S. 343 u. f.

Eigenschaften. Das Morphin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen, welche bei 40° C. sich nicht verändern, sondern erst bei 110° C. ihr Krystallwasser verlieren*). Bei weiterer vorsichtiger Erhitzung schmelzen die Krystalle ohne Zersetzung gegen 230° C.; über 230° C., sowie bei raschem Erhitzen findet Zersetzung statt. Bei 15° C. löst es sich in Wasser im Verhältniss von etwa 1 : 5000, bei 100° C. von etwa 1 : 500 zu einer bitter schmeckenden, giftig wirkenden, alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Morphins und die seiner Salze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst in der Kälte $^1/_{100}$, bei Siedehitze $^1/_{36}$, absoluter Alkohol in der Kälte $^1/_{60}$, bei Siedehitze $^1/_{13}$ seines Gewichts an Morphin. In Aether (1 : 1250), Essigäther (1 : 1665) und in Benzol ist es im krystallisirten oder im krystallinischen Zustand fast unlöslich; im amorphen, frisch gefällten Zustand wird es in geringer Menge davon gelöst. An officinellem Chloroform erfordert es weit über 100 Thle. zur Lösung und noch mehr an Amylalkohol. Aetzammoniak von 10 Proc. (etwa 1 : 100), ätzende Alkalien und alkalische Erden (Kalkwasser etwa 1 : 80) lösen das Morphin reichlich auf; in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff erleidet die Base jedoch in diesen Lösungen unter Braunfärbung sehr bald eine Veränderung. Durch Chlorammonium wird sie aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Morphin ohne Färbung auf; überlässt man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 12 bis 24 Stunden sich selbst, so zeigt sie gegen gewisse Agentien ein anderes Verhalten, als im frisch dargestellten Zustand. Fügt man nämlich derselben eine Spur Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blutroth (noch bei $^1/_{50}$ mg). Die gleiche Veränderung (Bildung von Apomorphin) erleidet das Morphin, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang auf 100° C. oder einige Minuten lang auf 150° C. erhitzt wird (Husemann). Trägt man eine Mischung von Morphin oder Morphinsalz mit Rohrzucker (etwa 1 : 4) in concentrirte Schwefelsäure ein, so färbt sich letztere roth (noch bei $^1/_{10}$ mg**);

---

*) Der Gewichtsverlust des lufttrocknen Morphins beim Trocknen bei 110 bis 120° C. beträgt gewöhnlich etwas mehr, als 1 Mol. H^2O (5,94 Proc.) entsprechen würde: 6,2 bis 6,3 Proc.

**) Diese Reaction kann zur Erkennung der Morphiumpulver, bezüglich deren Unterscheidung von Calomelpulvern dienen: Morphiumpulver werden beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt.

auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser wird die Färbung noch intensiver. Die gleiche Reaction tritt allmälig ein, wenn man das Morphin in concentrirter Schwefelsäure löst und in diese Lösung einige Körnchen gepulverten Zuckers, etwa die Hälfte von der Menge des Morphins, hineinstreut. Streut man in die Lösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure eine geringe Menge Basisch-Wismuthnitrat, so tritt sofort eine schwarzbraune Färbung auf.

Beim mehrstündigen Erhitzen von 1 Thl. Morphin, 2 Thln. Oxalsäure und 1,5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 115 bis 120° C. und Waschen des Reactionsproducts mit Wasser entsteht ein amorpher, in kaltem Wasser wenig löslicher Körper: $C^{28}H^{34}N^2O^8$. Wird derselbe in Aetzalkalien gelöst und die Lösung der Luft ausgesetzt, so erfolgt die Bildung von Morphinblau: $C^{26}H^{22}N^2O^4 + H^2O$, welches durch Säuren ausgefällt werden kann. Aus Chloroform scheidet es sich in vierseitigen Prismen aus, welche im durchfallenden Licht roth, im auffallenden Licht blau erscheinen. In Wasser sind diese Krystalle unlöslich, in Alkohol wenig, in Chloroform und Aether leicht löslich. Codeïn liefert eine ähnliche Verbindung.

Froehde'sches Reagens (s. S. 1261) löst das Morphin mit schön violetter Farbe; allmälig geht die Färbung in Blau, dann in schmutziges Grün, dann in Gelb und zuletzt in Blassrosa über. Die Blaufärbung tritt besonders dann sehr intensiv und beständig auf, wenn man ein Froehde'sches Reagens anwendet, welches in 1 ccm Schwefelsäure 0,05 g Ammoniummolybdat gelöst enthält. Diese Reaction ist von solcher Empfindlichkeit, dass sie noch die Erkennung von $^1/_{200}$ mg Morphin ermöglicht. Wird das Morphin mit wenig concentrirter Schwefelsäure zunächst 1 bis 2 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt und diese Lösung alsdann mit einem Tropfen Froehde'schen Reagens versetzt, so tritt eine intensiv grüne Färbung ein. Das charakteristische Verhalten des Morphins gegen Wismuthnitrat und gegen Molybdänsäure (Froehde's Reagens) ist zurückzuführen auf das starke Reductionsvermögen, welches das Morphin unter Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Oxyde gewisser Metalle ausübt. Zu letzteren zählt auch das Silberoxyd, sowie die Säuren des Titans, Wolframs, Zinns und Vanadins. Die Farbenerscheinungen, welche Titansäure oder Vanadinsäure enthaltende Schwefelsäure hervorruft, sind denen ähnlich, die durch Froehde's Reagens veranlasst werden.

Verreibt man in einem Porcellanschälchen eine geringe Menge Morphin (etwa 1 mg) mit acht Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure, fügt ein kleines Körnchen arsensaures Kalium zu und erwärmt dann, nach abermaligem Verreiben, auf einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Entweichen von Säuredämpfen, so entsteht eine schön blauviolette Färbung, die bei weiterem Erwärmen dunkelbraunroth wird. Bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser entsteht eine röthliche Färbung, welche bei weiterem Wasserzusatz grün wird. Schüttelt man hierauf diese Flüssigkeit in einem Reagensglas mit Chloroform, so färbt sich letzteres schön violett (Donath).

Concentrirte Salpetersäure löst das Morphin mit blutrother, allmälig in Gelb übergehender Farbe. Die gelb gewordene Lösung erleidet weder durch Zinnchlorür noch durch Schwefelammonium eine Violettfärbung: Unterschied vom Brucin —. Salpetrige Säure führt in Wasser suspendirtes Morphin in gelbrothes, krystallinisches Nitrosomorphin: $C^{17}H^{18}(NO)NO^3 + H^2O$, über. Wird dieses mit Wasser gekocht, so verwandelt es sich in ein weisses, krystallinisches, früher als Oxymorphin bezeichnetes Pulver. Letztere Verbindung ist jedoch identisch mit dem im Nachstehenden beschriebenen Oxydimorphin.

Verdünnte Salpetersäure soll bei 100° C. nach Chastaing das Morphin in eine schwer krystallisirbare, vierbasische Säure: $C^{10}H^{9}NO^{9}$ (?), verwandeln, die durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf 100° C. in Pikrinsäure übergeht.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° C. wird das Morphin unter Abspaltung von Wasser in Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^{2}$, übergeführt. Die gleiche Verbinduug wird gebildet, wenn das Alkaloid mit concentrirter Chlorzinklösung erhitzt wird, oder wenn Morphin längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt (s. oben). Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Morphin, welches in Wasser suspendirt ist, scheinen unter Gelbfärbung Substitutionsproducte gebildet zu werden. Verdünnte Chlorkalklösung ruft in Morphinlösungen eine gelbrothe Färbung hervor, wogegen durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure grünlichweisse Flocken eines chlorhaltigen Products: $C^{17}H^{16}Cl^{3}NO^{10}$ (?), abgeschieden werden. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin einen gelben Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Brommorphin (?). Beim Zusammenreiben von 2 Thln. Morphin mit 1 Thl. Jod bildet sich eine rothbraune, in Alkohol lösliche Masse: $(C^{17}H^{19}NO^{3})^{2}J^{3}$, welche sich beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung blätterig-krystallinisch abscheidet. Der kermesbraune Niederschlag, welcher durch Jod-Jodkalium in der wässerigen Lösung von Morphinsalzen erzeugt wird, besteht aus einem Perjodid der Formel $C^{17}H^{19}NO^{3}J^{3}$, HJ. Aus einer Lösung von Jodsäure oder einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung von jodsaurem Kalium macht das Morphin und seine Salze noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 Jod frei *); letzteres färbt die Flüssigkeit gelb und kann ferner durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, sowie durch Zusatz von Stärkekleister weiter nachgewiesen werden. Dieses Verhalten des Morphins gegen Jodsäurelösung ist für dasselbe, vorausgesetzt, dass nicht andere reducirende Körper vorhanden sind, sehr charakteristisch, da nur wenige andere Alkaloide (z. B. Hydrastin) diese Eigenschaft besitzen (vergl. Ptomaïne).

Erwärmt man eine Lösung von Morphin in verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad und fügt dann eine Spur Jodsäurelösung zu, so tritt eine Violettfärbung, bezüglich Rothfärbung ein, die alsbald wieder verschwindet.

Bringt man Morphin und seine Salze mit Ferricyankaliumlösung zusammen, so wird letzteres, besonders bei Gegenwart von Kali- oder Natronhydrat, zum Theil in Ferrocyankalium, das Morphin in Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}$, verwandelt. Löst man daher ein Körnchen Ferricyankalium in verdünnter Eisenchloridlösung auf und fügt der gelbbraunen Lösung ein Morphiumsalz zu, so erfolgt alsbald die Abscheidung eines blauen Niederschlags.

Das Oxydimorphin wird auch gebildet bei der vorsichtigen Oxydation des Morphins mit Kaliumpermanganat oder mit Kupferoxydammoniak, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin mit einer äquivalenten Menge von salpetrigsaurem Silber auf 60° C., bei längerem Stehen einer Lösung von salzsaurem Morphin in Bittermandelwasser im Licht, sowie bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf eine Lösung von Morphin in Ammoniak. Durch stärkere Oxydationsmittel wird das Morphin vollständig zerstört, unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak, Methylamin etc.

Das Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}$ (Pseudomorphin), ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform fast unlöslich ist. Aus seinen Salzlösungen, welche linksdrehend sind, wird

*) Vielleicht unter gleichzeitiger Bildung von Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}$.

es durch Aetzalkalien als feines, weisses, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Pulver abgeschieden, welches im lufttrocknen Zustand 3 Mol. Krystallwasser enthält. Es ist nicht giftig. Durch nascirenden Wasserstoff wird Oxydimorphin nicht wieder in Morphin verwandelt.

Zur Darstellung des Oxydimorphins verfährt man nach Flückiger in folgender Weise: Die Auflösung von 3 g Morphin in etwas überschüssiger Essigsäure wird mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, alsdann mit Natriumbicarbonat übersättigt und die klare Flüssigkeit hierauf allmälig mit der Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird nach einigen Stunden gesammelt, ausgewaschen, noch feucht mit Wasser übergossen, dem etwas Aetznatron zugesetzt ist, und die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das sich ausscheidende schwefelsaure Oxydimorphin ist schliesslich aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Nach Polstorff kann das Oxydimorphin mit einer Ausbeute von etwa 60 Proc. in folgender Weise dargestellt werden. Fein zerriebenes Morphin werde mit Wasser übergossen, mit einer der Gleichung:

$$2C^{17}H^{19}NO^3 + 2KOH + 2K^3Fe(CN)^6 = 2H^2O + 2K^4Fe(CN)^6 + C^{34}H^{36}N^2O^6,$$

entsprechenden Menge Kalilauge versetzt, durch Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten eine Lösung von Ferricyankalium in berechneter Menge zugefügt. Es ist zweckmässig, während der Oxydation CO^2 durch die Mischung zu leiten. Der entstandene gelbliche Niederschlag werde abfiltrirt, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, zur Entfernung der letzten Reste von Ferrocyanverbindungen mit Wasser, dem einige Tropfen Natriumbicarbonatlösung zugesetzt sind, gekocht und das zurückbleibende weissliche Pulver in Salzsäure gelöst. Die filtrirte Lösung werde mit Ammoniak im Ueberschuss (bis zur vollständigen Klärung) versetzt und hierauf anhaltend im Wasserbad erwärmt, wobei sich das Oxydimorphin als schweres, krystallinisches Pulver ausscheidet.

Durch neutrales Eisenchlorid werden Oxydimorphinlösungen blau gefärbt. Concentrirte Salpetersäure ruft eine blutrothe, concentrirte Schwefelsäure, namentlich beim gelinden Erwärmen, eine grüne Färbung hervor. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Oxydimorphin und Zucker löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, allmälig in Grün übergehender Farbe. Wird Oxydimorphin in einem Porcellanschälchen mit etwa acht Tropfen einer Schwefelsäure übergossen, die auf 2 Thle. H^2SO^4 1 Thl. H^2O enthält, und unter Umschwenken auf einer kleinen Flamme bis zur beginnenden Entwickelung von Säuredämpfen erwärmt, so tritt eine blaugrüne Färbung auf. Verdünnt man hierauf vorsichtig mit Wasser, so zeigt sich eine rosenrothe und nach weiterem Zusatz von ein bis zwei Tropfen concentrirter Salpetersäure eine tief violette Färbung. Gegen Froehde'sches Reagens verhält sich Oxydimorphin wie das Morphin (s. S. 1371).

Die wässerige, möglichst neutrale Lösung der Morphinsalze wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter, neutraler Eisenchloridlösung blau gefärbt. Die Reinheit der Blaufärbung ist abhängig von der Menge der zugefügten Eisenchloridlösung, der Menge des vorhandenen Morphinsalzes (mindestens $1/_{600}$ der Lösung) und der Reinheit des letzteren. Ein Theil des Eisenchlorids wird hierbei zu Eisenchlorür reducirt. Auch auf Silber- und Goldsalzlösungen übt das Morphin unter Abscheidung der betreffenden Metalle eine reducirende Wirkung aus.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder durch Erhitzen mit Natronkalk wird das Morphin unter Entwickelung von Methylamin und Bildung von Protocatechusäure, sowie anscheinend auch von geringen Mengen Pyridin- und

Chinolinbasen vollständig zersetzt. Wird Morphin mit 10 bis 15 Thln. alkoholischer Kalilauge von 20 Proc. vier bis sechs Stunden auf 180° C. erhitzt, so wird ein nicht basischer, leicht zersetzlicher Körper: $C^{17}H^{19}NO^{5}$ (Dioxymorphin?), und Methyl-Aethylamin: $C^{3}H^{9}N$, gebildet. Erhitzt man Morphin mit der zehnfachen Menge Zinkstaub, so entweicht viel Ammoniak und Trimethylamin, gleichzeitig destillirt eine dicke, braune Flüssigkeit über, welche der Hauptmenge nach aus Phenanthren (s. S. 1058), Pyrrol (s. S. 1232), Pyridin und wahrscheinlich auch Chinolin besteht.

Wird das Morphin mit Jodmethyl und etwas absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten Morphinmethyljodid: $C^{17}H^{19}NO^{3}.CH^{3}J + H^{2}O$, in farblosen, glänzenden Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind, ab. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird daraus das wenig beständige, in Nadeln krystallisirende Morphinmethylhydroxyd: $C^{17}H^{19}NO^{3}.CH^{3}.OH$, gebildet. Das Morphin ist nach diesem Verhalten als eine tertiäre Aminbase (vergl. S. 663) aufzufassen. Erwärmt man 1 Mol. Morphin mit alkoholischem Aetzkali (1 Mol. KOH) und 2 Mol. Jodmethyl, so entsteht unter lebhafter Reaction neben Jodkalium Codeïnmethyljodid: $C^{17}H^{18}(CH^{3})NO^{3}.CH^{3}J$; wendet man nur 1 Mol. Jodmethyl an, so wird Codeïn: $C^{17}H^{18}(CH^{3})NO^{3}$, gebildet (siehe dort).

Löst man das Codeïnmethyljodid (400 g) in 2 Liter kochenden Wassers und fügt dieser Lösung 500 ccm Natronlauge von 65 Proc. zu und kocht diese Mischung 10 Minuten lang, so scheidet sich Methylcodeïn: $C^{17}H^{17}(CH^{3})^{2}NO^{3}$, zunächst als öliges Liquidum aus, welches jedoch alsbald krystallinisch erstarrt. Ueber dessen weitere Zersetzung siehe Codeïn.

Wird das Morphinmethyljodid mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht und nach Entfernung des Jods durch Silberacetat noch einige Stunden auf 180° C. erhitzt, so resultirt neben anderen Producten Diacetyl-Dioxyphenanthren: $C^{14}H^{8}(O.C^{2}H^{3}O)^{2}$, woraus durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak das bei 143° C. schmelzende Dioxyphenanthren: $C^{14}H^{10}O^{2}$, gebildet wird.

Acetylchlorid führt das Morphin in Diacetylmorphin: $C^{17}H^{17}(C^{2}H^{3}O)^{2}NO^{3}$, über, welches in farblosen, bei 169° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Benzoylchlorid verwandelt das Morphin in Dibenzoylmorphin: $C^{17}H^{17}(C^{7}H^{5}O)^{2}NO^{3}$, welches farblose, bei 188° C. schmelzende Nadeln bildet.

Das Morphin scheint kein unmittelbares Derivat des Pyridins oder Chinolins, sondern vielmehr ein stickstoffhaltiger, vielleicht in Beziehung zu dem Morpholin: $C^{4}H^{9}NO$, stehender Abkömmling des Phenanthrens: $C^{14}H^{10}$, zu sein, in welchem je ein Atom Wasserstoff durch ein Alkohol-Hydroxyl und ein Phenol-Hydroxyl ersetzt ist. Das dritte Sauerstoffatom des Morphins ist nicht in Gestalt einer Hydroxylgruppe im Molecül desselben vorhanden.

Das Morpholin: $HN{<}{}^{CH^{2}-CH^{2}}_{CH^{2}-CH^{2}}{>}O$, ist als Piperidin (s. S. 1362) anzusehen, in welchem eine CH^{2}-Gruppe durch O ersetzt ist. Dasselbe wird als eine sehr leicht flüchtige, starke Base erhalten, wenn man das Dioxäthylamin: $(CH^{2}.OH-CH^{2})^{2}NH$, zunächst mit Salzsäure auf 150° C. erhitzt und alsdann das Reactionsproduct mit Kalilauge destillirt. Das Dioxäthylamin entsteht neben Oxäthylamin: $CH^{2}.OH-CH^{2}.NH^{2}$, beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Ammoniak.

Das Morphin findet in Gestalt seiner Salze wegen seiner schlaferregenden und schmerzlindernden Wirkung eine ausgedehnte Anwendung.

Bei der Abscheidung des Morphins in toxikologischen Fällen

(vergl. S. 1260) ist es erforderlich, das aus seiner Salzlösung in Freiheit gesetzte Alkaloid sofort mit erwärmtem Amylalkohol oder mit Chloroform oder mit Essigäther auszuschütteln, da es leicht nur im amorphen, schwieriger dagegen im krystallinischen Zustand von diesen Lösungsmitteln aufgenommen wird. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich in dem Verhalten gegen Morphinlösungen besonders durch Empfindlichkeit aus: Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und Goldchlorid. Von geringerer Empfindlichkeit sind: Platinchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure.

Von den Specialreactionen des Morphins ist in toxikologischen Fällen in erster Linie das Verhalten desselben gegen das Froehde'sche Reagens, sowie das gegen concentrirte Schwefelsäure (nach 24stündigem Stehen in der Kälte) und etwas Salpetersäure (Husemann'sche Reaction) als besonders empfindlich und charakteristisch ins Auge zu fassen (s. oben).

Bestimmung des Morphingehalts im Opium (Flückiger). Um den Morphingehalt des Opiums zu ermitteln, verwandle man eine Durchschnittsprobe desselben, nach dem Zerkleinern und nöthigenfalls nach dem Trocknen bei etwa 60° C., in ein feines Pulver, wäge von letzterem 8 g ab, drücke dasselbe in ein Filter von 10 cm Durchmesser, trockne es bei 100° C. aus und wasche es zur Entfernung des Narcotins auf dem gut zu bedeckenden Filter mit 30 ccm Chloroform, welche nach und nach aufgetropft werden, aus. Nachdem das Opiumpulver wieder getrocknet worden ist, gebe man es in ein Kölbchen und lasse es mit 80 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (15° C.) unter zeitweiligem Umschütteln zwei Stunden lang in Berührung. Hierauf filtrire man die Masse durch ein trocknes, gewogenes Filter in ein trocknes Gefäss, bringe 42,5 g des Filtrats (entsprechend 4 g des angewendeten Opiums) in ein leichtes, etwa 100 ccm fassendes, seinem Gewicht nach bekanntes Kölbchen, füge demselben 7,5 g Alkohol von 90 bis 91 Proc., 15 g Aether und nach dem Umschütteln schliesslich 1 ccm Salmiakgeist von 0,960 specif. Gewicht zu und lasse alsdann das Gemisch gut verschlossen 24 Stunden lang, ohne umzuschütteln, an einem kühlen Ort (12 bis 15° C.) stehen. Schon nach Verlauf einer Stunde beginnt die Abscheidung von Morphinkrystallen, die nach sechs Stunden beendet ist. Nach sechsstündigem Stehen ist der Inhalt des Kölbchens tüchtig zu schütteln, die ausgeschiedenen Morphinkrystalle sind auf einem Filter von etwa 8 cm im Durchmesser, welches sich in einem gut bedeckten Trichter befindet und vor der Filtration mit obigem Aether-Alkoholgemisch befeuchtet war, zu sammeln, nach dem Ablaufen der Flüssigkeit ist das Kölbchen, ohne die in demselben festsitzenden Krystalle loszulösen, nach und nach mit 30 ccm einer Mischung von 4 Vol.-Thln. Wasser, 5 Vol.-Thln. verdünnten Alkohols (von 68 Vol.-Proc.) und 6 Vol.-Thln. Aether auszuspülen, und sind mit diesen Flüssigkeiten die auf dem Filter befindlichen Morphinkrystalle auszuwaschen. Hierauf nimmt man das Filter aus dem Trichter heraus, lässt es lufttrocken werden, schüttet die Morphinkrystalle, welche sich leicht ablösen lassen, in das zur Bestimmung verwendete Kölbchen, trocknet letzteres nebst Inhalt bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und wägt endlich. Die auf diese Weise ermittelte, dem Gehalt von 4 g des geprüften Opiums entsprechende Morphinmenge beträgt bei guten Opiumsorten mindestens 0,4 g. Die Abscheidung des Morphins nach dem obigen, von Flückiger angegebenen Verfahren ist keine genau quantitative, da geringe Mengen dieses Alkaloids in den Mutterlaugen in Lösung bleiben. Will man diesem Umstand Rechnung tragen, so hat man zu der nach obigen Angaben ermittelten Morphinmenge noch 0,088 g als Correctur hinzuzufügen.

Das auf diese Weise erhaltene Morphin löse sich nach einigen Stunden in 100 Thln. Kalkwasser beim Schütteln zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, die durch allmäligen Zusatz von Chlorwasser dauernd braunroth, durch Eisenchloridlösung blau oder grün gefärbt wird.

Mit der gleichen Genauigkeit lässt sich schneller als nach vorstehender Methode der Morphingehalt des Opiums etc. nach dem sehr empfehlenswerthen Verfahren von E. Dieterich-Helfenberg ermitteln:

6 g feinsten Opiumpulvers werden sorgfältig in einem Mörser mit 6 g Wasser verrieben, die Masse, unter Nachspülen mit Wasser, in ein tarirtes Kölbchen gebracht und mit Wasser auf 54 g Gesammtgewicht verdünnt. Unter öfterem Umschwenken wird hierauf $^1/_4$ bis 1 Stunde lang bei 15° C. macerirt, dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser filtrirt und 42 g des Filtrats mit 2 ccm Normal-Ammoniak (17 g NH^3 : 1000 ccm) unter Vermeidung überflüssigen Schüttelns zur Abscheidung des Narcotins gut gemischt und die Mischung sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser filtrirt. 36 g dieses Filtrats, entsprechend 4 g des angewendeten Opiums, mischt man in einem trockenen, genau gewogenen, dünnwandigen, leichten Erlenmeyer'schen Kölbchen (s. I. anorgan. Theil, S. 135) durch Schwenken mit 10 g Aether, fügt dann 4 ccm Normal-Ammoniak zu, setzt das Schwenken fort, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat und überlässt hierauf fünf bis sechs Stunden an einem kühlen Ort, ohne umzuschütteln, der Ruhe. Nach dieser Zeit giesst man zunächst die Aetherschicht durch ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, fügt dann zu der im Kölbchen verbliebenen Opiumlösung nochmals 10 g Aether, bewegt die Flüssigkeit einige Augenblicke hin und her und bringt zunächst wieder die Aetherschicht auf dasselbe Filter. Nach dem Ablaufen derselben wird die wässerige Lösung, ohne Rücksicht auf die an den Wandungen des Kölbchens sitzenden, ziemlich grossen Morphinkrystalle zu nehmen, auf das nämliche Filter gebracht und Kölbchen und Filter zweimal mit 5 ccm Wasser, welches zuvor durch Schütteln mit Aether gesättigt war, nachgespült. Nachdem das Kölbchen gut abgetropft ist, trocknet man letzteres und das Filter bei 100° C., bringt dann den gewöhnlich sehr geringen Filterinhalt mittelst eines Pinsels in das Kölbchen, trocknet dieses schliesslich bis zum constanten Gewicht und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator.

Noch einfacher ist es, die ausgewaschenen Morphinkrystalle in 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure oder $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zu lösen, die Lösung in einen 100 ccm-Kolben zu filtriren, Kölbchen und Filter mit Wasser nachzuwaschen und das Ganze auf 100 ccm aufzufüllen. Von dieser Flüssigkeit ist alsdann ein aliquoter Theil zur Titration mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, Jodeosin als Indicator, s. S. 1284, zu verwenden. Jedes Cubikcentimeter der zur Sättigung verbrauchten $^1/_{100}$-Normalsäure entspricht 0,00285 g $C^{17}H^{19}NO^3$ oder 0,00303 g $C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$.

Angenommen, es habe sich bei der einen oder der anderen Bestimmung eine Morphinmenge von 0,48 g ergeben, so würde dies einem Gehalt von 12 Proc. Morphin in dem untersuchten Opium entsprechen:

$$4 : 0,48 = 100 : x; \quad x = 12.$$

Nach dem Dieterich'schen Verfahren wird das Morphin bis auf 0,4 bis 0,5 Proc., die in Lösung bleiben, direct zur Wägung, bezüglich Titration, gebracht. Letztere Werthe würden somit nöthigenfalls noch zu den gefundenen Procenten als Correctur zu addiren sein.

Noch rascher und mit derselben Genauigkeit wird nach E. Dieterich der Morphiumgehalt des Opiums ermittelt, wenn man an Stelle von Aether

Essigäther verwendet und obige Mischung 10 Minuten lang kräftig schüttelt. Zu diesem Zweck mischt man 36 g obigen Filtrats (4 g Opium entsprechend) in einem trocknen, genau gewogenen, leichten Erlenmeyer'schen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt dann 4 ccm Normal-Ammoniak zu, verschliesst das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang kräftig. Hierauf fügt man noch 10 g Essigäther zu, schwenkt zur Beseitigung der gebildeten Emulsion leicht um, giesst die Essigätherschicht möglichst vollständig durch ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, setzt nochmals 10 g Essigäther zu, bewegt die Flüssigkeit einige Augenblicke hin und her und bringt von Neuem die Essigätherschicht auf dasselbe Filter. Alsdann bringt man den Kolbeninhalt, ohne Rücksicht auf die in demselben verbleibenden kleinen Morphinkryställchen zu nehmen, auf das nämliche Filter, spült Kölbchen und Filter zweimal mit Wasser, welches mit Essigäther gesättigt ist, nach und verfährt sonst, wie oben angegeben ist.

Das nach dem vorstehenden Verfahren zur Wägung gebrachte Morphin ist die wasserfreie Base: $C^{17}H^{19}NO^{3}$.

Zur Bestimmung des Morphins im *Extractum Opii* löse man 3 g davon in 40 g Wasser auf, vermische die Lösung, unter Vermeidung unnöthigen Schüttelns, mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtrire sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g dieses Filtrats, entsprechend 2 g *Extractum Opii*, sind alsdann, wie oben für Opium erörtert ist, weiter zu behandeln.

Zur Bestimmung des Morphins in Opiumtincturen (*Tinct. Opii simplex* und *Tinct. Opii crocata*) dampfe man 50 g davon in einer tarirten Schale bis auf 15 g im Wasserbad ein, verdünne den Rückstand mit Wasser auf 38 g, versetze diese, unter Vermeidung unnöthigen Schüttelns, mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtrire sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 32 g letzteren Filtrats, entsprechend 40 g Opiumtinctur, sind alsdann, wie oben für Opium erörtert ist, weiter zu behandeln.

Ausser der Bestimmung des Morphingehalts ist für die Werthschätzung des Opiums auch die Ermittelung des Gehalts an Wasser, an Aschenbestandtheilen und an Stoffen, welche in Wasser löslich sind, bisweilen von Wichtigkeit.

Zur Bestimmung des Wassergehalts werde eine aus mehreren Opiumbroden entnommene Durchschnittsprobe von 10 bis 20 g bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der Gewichtsverlust betrage nicht mehr als 10 bis 12 Proc. Der Aschengehalt des bei 100° getrockneten Opiums übersteige 4,5 Proc. nicht wesentlich.

Zur Ermittelung des Gehalts an in Wasser löslichen Substanzen wasche man den bei der Morphinbestimmung nach dem Ausziehen mit Wasser verbleibenden Opiumrückstand (s. oben) so lange mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt abfliesst, und trockne alsdann den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht. Letzterer betrage höchstens 40 Proc. vom angewendeten Opium, die Menge der in demselben enthaltenen wasserlöslichen Bestandtheile mithin mindestens 60 Proc.

Um den Morphingehalt dispensirter Morphiumpulver zu ermitteln, löse man ein genau abgewogenes Quantum davon in Wasser auf, säure die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und bestimme alsdann den Morphingehalt durch Titration mittelst Normal-Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (s. S. 1262). Der Wirkungswerth letzterer Lösung ist zuvor bei annähernd gleicher Verdünnung gegen eine dem Gehalt nach bekannte

Morphinlösung, welche etwa die gleiche Zuckermenge enthält wie die zu prüfenden Morphiumpulver, einzustellen. Um die Endreaction zu erkennen, nehme man von Zeit zu Zeit ein Tröpfchen der Mischung mittelst eines dünnen Glasstabs heraus, bringe dasselbe auf ein Scheibchen dünnes Filtrirpapier, welches auf einer unten geschwärzten Glasplatte aufliegt, und lasse zu je einem Tröpfchen der durch Filtration auf die Glasplatte gelangten Flüssigkeit einen Tropfen Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung und verdünnter Morphinsalzlösung zufliessen. Die Titration ist beendet, sobald die in der angegebenen Weise filtrirten Tropfen durch Zusatz von Quecksilberjodid-Jodkalium keine, durch Morphinlösung dagegen eine sehr schwache Trübung erleiden. In vielen Fällen lässt sich die Endreaction auch ohne vorherige Filtration in der auf S. 1262 angegebenen Weise erkennen.

Einfacher und zugleich genauer lässt sich der Morphingehalt der dispensirten Morphiumpulver ermitteln, wenn man ein abgewogenes Quantum davon mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumbicarbonat in einem Schälchen mischt, die Mischung mit wenig Wasser durchfeuchtet und dieselbe dann bei mässiger Wärme eintrocknet. Aus der zerriebenen Masse werde das Morphin durch Chloroform, am besten im Soxhlet'schen Apparat (vergl. S. 1285), extrahirt, diese Lösung in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen verdunstet, der Rückstand noch zweimal mit je 5 ccm Aether, zur Entfernung des Chloroforms, übergossen, nach dem Verdampfen desselben, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Noch zweckmässiger ist es, das nach dem Verdunsten des Chloroforms restirende Morphin maassanalytisch, unter Anwendung von Jodeosin als Indicator, siehe S. 1284, zu bestimmen. Jedes Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure oder $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, welches hierbei zur Sättigung verbraucht wird, entspricht 0,00285 g $C^{17}H^{19}NO^3$ oder 0,00303 g $C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$, Werthe, aus denen sich alsdann die Menge des betreffenden Morphiumsalzes leicht berechnen lässt.

Salze des Morphins.

Das Morphin ist eine starke Base, welche nicht nur die Säuren vollständig neutralisirt, sondern sogar die Lösungen einiger Eisen-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze unter Abscheidung der betreffenden Hydroxyde, bezüglich Oxyde, zerlegt. Die Morphinsalze sind meist gut krystallisirbar, besitzen neutrale Reaction und sehr bitteren Geschmack. In Wasser und in Alkohol sind sie löslich, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol dagegen unlöslich. Kali- und Natronlauge scheiden aus den Lösungen der Morphinsalze einen aus der freien Base bestehenden Niederschlag ab, der sich jedoch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig wieder löst. Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumbicarbonat und Natriumbicarbonat erzeugen dagegen allmälig einen krystallinischen Niederschlag.

Morphinhydrochlorid: $C^{17}H^{19}NO^3, HCl + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 375,5.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{19}NO^3$: 75,90; HCl: 9,72; H^2O: 14,38.)

Morphium hydrochloricum, salzsaures Morphin.

Zur Darstellung des Morphiumhydrochlorids übergiesst man 10 Thle. reinen Morphins mit der dreifachen Menge heissen Wassers, fügt so viel reine

Salzsäure von 25 Proc. HCl (etwas mehr als 5 Thle.) zu, als zur Lösung und genauen Neutralisation des angewendeten Morphins erforderlich ist und stellt alsdann die heiss filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation bei Seite. Die abgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen bei mässiger Temperatur eine weitere Abscheidung von Krystallen erzielt werden.

Eigenschaften. Das Morphinhydrochlorid bildet weisse, seidenglänzende, oft büschelförmig vereinigte, nicht verwitternde Krystallnadeln von neutraler Reaction und sehr bitterem Geschmack. Bisweilen findet es sich auch im Handel in Gestalt von weissen, würfelförmigen Stücken von mikrokrystallinischer Beschaffenheit. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 25 Thln. Wasser, in 20 Thln. Glycerin und in 50 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. Bei Siedehitze erfordert es nur die gleiche Gewichtsmenge Wasser und die 10fache Gewichtsmenge Alkohol zur Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der kalt gesättigten wässerigen Lösung ein grosser Theil des gelösten Morphinhydrochlorids wieder aus. Bei 100° C. verliert das Salz allmälig vollständig sein Krystallwasser. Vermischt man salzsaures Morphin und Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher durch Umkrystallisation aus Alkohol oder concentrirter Salzsäure in grosse, glasglänzende Krystalle von der Formel $C^{17}H^{19}NO^3, HCl + 2HgCl^2$ verwandelt werden kann. Auch mit Zinkchlorid vereinigt sich das Morphin in alkoholischer Lösung zu einer gut krystallisirenden Doppelverbindung $C^{17}H^{19}NO^3ZnCl^2 + 2H^2O$. Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des salzsauren Morphins einen gelben, käsigen Niederschlag $(C^{17}H^{19}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4 + 6H^2O$, welcher jedoch aus kochendem Wasser krystallisirt erhalten werden kann.

Prüfung. Die Reinheit des salzsauren Morphins ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die klare und farblose Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die vollkommen neutrale Reaction dieser Lösungen und das vollständige Verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinblech. Bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliere es höchstens 14,5 Proc. an Gewicht; der Wassergehalt des käuflichen Morphinhydrochlorids schwankt gewöhnlich zwischen 13 und 14 Proc. Das getrocknete Salz erleide auch bei 130° C. keine oder doch nur eine sehr schwach gelbliche Färbung.

Von concentrirter reiner Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst (in einem Porcellanschälchen): Narcotin, Codeïn, Salicin, Zucker etc. Die käuflichen Morphinhydrochloride lösen sich meist mit sehr blasser Rosafärbung. Die mit Essigsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässerige Lösung des Salzes werde durch Gerbsäurelösung nicht getrübt: Narcotin. Durch verdünnte Alkalilösung im geringen Ueberschuss werde die wässerige Lösung des salzsauren Morphins nicht gefällt: fremde Alkaloide (Narcotin, Chinabasen etc.).

Beim Zutröpfeln von Ammoniak entsteht in der wässerigen Lösung des Morphinhydrochlorids (1 : 30) allmälig ein weisser Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge wieder auflöst. Narcotin etc. würden ungelöst bleiben.

Zum Nachweis von Apomorphin, welches zuweilen im Morphinhydrochlorid gefunden ist, versetze man die wässerige Lösung desselben mit Natriumbicarbonat im geringen Ueberschuss und setze die Mischung einige Zeit der Luft aus. Bei Anwesenheit von Apomorphin nimmt die Mischung sehr bald eine grünliche Färbung an; schüttelt man dieselbe alsdann mit Aether oder Chloroform, so färben sich diese Lösungsmittel roth, bezüglich violett.

Das Morphinhydrobromid: $C^{17}H^{19}NO^3$, $HBr + 2H^2O$, wird entweder entsprechend dem Morphinhydrochlorid dargestellt oder derartig bereitet, dass man 10 Thle. Morphiumsulfat und 3,2 Thle. Bromkalium mit wenig heissem Wasser übergiesst, die Mischung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt. Die auf diese Weise erzielte Lösung ist alsdann von Alkohol zu befreien und der Salzrückstand aus wenig heissem Wasser umzukrystallisiren. 10 Thle. Morphiumsulfat liefern theoretisch 10,6 Thle. Morphiumhydrobromid. Das Morphinhydrobromid bildet lange, weisse, zu dichten Büscheln gruppirte Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° C. verlieren. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es im Wesentlichen dem Morphinhydrochlorid.

Das Morphinhydrojodid: $C^{17}H^{19}NO^3$, $HJ + 2H^2O$, kann sowohl durch Auflösen von Morphin in Jodwasserstoffsäure als auch durch Fällung von concentrirter Morphiumacetatlösung mit Jodkalium erhalten werden. Es bildet lange, weisse, seidenglänzende, zu Rosetten gruppirte Nadeln, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, um es beim Stehen an der Luft allmälig wieder vollständig aufzunehmen. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leichter dagegen in heissem.

Das Morphinhydrofluorid bildet lange, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Morphinhydrocyanid ist nicht existenzfähig oder doch nur von sehr geringer Beständigkeit. Cyankalium scheidet aus Morphinsalzlösungen nur Morphin ab.

Morphinsulfat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 5H^2O$.

Moleculargewicht: 758.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{19}NO^3$: 75,20; H^2SO^4: 12,93; H^2O: 11,87.)

Morphium sulfuricum, schwefelsaures Morphin.

Die Darstellung des Morphinsulfats geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Hydrochlorids.

Eigenschaften. Das Morphinsulfat bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich bei 15° C. in 22 Thln. Wasser zu einer neutral reagirenden, stark bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Salzsäure scheidet aus der kalt gesättigten Lösung des Morphinsulfats einen weissen Niederschlag aus. Bei 100° C. verliert das Salz seinen gesammten Krystallwassergehalt.

Prüfung. Die Reinheit des Morphinsulfats ist in ähnlicher Weise wie die des Hydrochlorids zu constatiren. Bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliere es höchstens 12 Proc. an Gewicht.

Das Morphinnitrat: $C^{17}H^{19}NO^3$, HNO^3, bildet farblose, sternförmig gruppirte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das neutrale Morphinphosphat, bereitet durch Neutralisation von officineller Phosphorsäure mit gepulvertem Morphin, scheidet sich aus der beim freiwilligen Verdunsten resultirenden syrupartigen Lösung in glänzenden Prismen, bisweilen auch in Würfeln aus.

Morphinacetat: $C^{17}H^{19}NO^3, C^2H^4O^2 + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 399.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{19}NO^3$: 71,43; $C^2H^4O^2$: 15,04; H^2O: 13,53.)

***Morphium aceticum*, Morphiumacetat.**

Darstellung. Die Bereitung eines vollkommen neutralen Morphiumacetats obiger Zusammensetzung ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft, da dieses Salz sehr leicht syrupförmige, übersättigte Lösungen bildet, aus denen sich, selbst wenn dieselben noch sauer reagiren, ein Gemenge von freiem Morphin mit Morphiumacetat ausscheidet. Zur Darstellung des Morphiumacetats übergiesse man 10 Thle. zerriebenen reinen Morphins mit der dreifachen Menge warmen Wassers, füge 7 Thle. verdünnter Essigsäure (von 30 Proc.) zu, filtrire die erzielte Lösung heiss und verdunste sie bei 50 bis 60° C. bis auf 20 Thle. Da gewöhnlich beim Erkalten einer derartig bereiteten Lösung das Morphiumacetat in Folge eingetretener Uebersättigung nicht sofort auskrystallisirt, so füge man der erkalteten, neutral oder schwach sauer reagirenden Flüssigkeit eine geringe Menge festen Morphiumacetats zu und stelle sie alsdann an einen kühlen Ort zur Krystallisation bei Seite. Ist nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so presse man dieselbe ab und trockne sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Das Morphinacetat bildet gewöhnlich ein weisses oder gelblichweisses, mehr oder minder krystallinisches, nach Essigsäure riechendes Pulver, seltener lockere, feine Krystallnadeln. Im möglichst neutralen Zustand löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 12 Thln. Wasser und in 30 Thln. Alkohol von 90 Proc. In der Wärme, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, ist es weit leichter löslich. Das Morphiumacetat besitzt nur eine geringe Beständigkeit. Bei längerer Aufbewahrung verliert es einen Theil seines Essigsäuregehalts; in Folge dessen wird es zum Theil unlöslich in Wasser und nimmt oberflächlich eine bräunliche Färbung an. Durch Erwärmen wird die Zersetzung des Salzes wesentlich beschleunigt. Dampft man die wässerige Lösung des Morphiumacetats wiederholt im Wasserbad ein, so verbleibt schliesslich essigsäurefreies, gewöhnlich jedoch etwas bräunlich gefärbtes Morphin. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich unter Braunfärbung allmälig eine ähnliche Zersetzung.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Morphinacetats ergiebt sich zunächst durch die Farbe und durch die möglichst vollständige Löslichkeit in der 20fachen Menge Wasser. Letztere Lösung sei kaum gefärbt, reagire neutral oder doch nur schwach sauer und werde auf Zusatz einer geringen Menge freier Essigsäure vollständig geklärt. Auf Narcotin werde es ebenso wie das Hydrochlorid geprüft. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Morphiumacetat, besonders nach längerer Aufbewahrung, gewöhnlich mit gelblicher Farbe auf. Auf dem Platinblech erhitzt, hinterlasse es keinen Rückstand.

Morphinvalerianat: $C^{17}H^{19}NO^3, C^5H^{10}O^2$, dargestellt durch Uebergiessen von 10 Thln. fein zerriebenen, reinen Morphins mit der dreifachen Menge verdünnten Alkohols und 4,5 Thln. officineller Valeriansäure, und freiwilliges Verdunstenlassen der erzielten Lösung an einem mässig warmen Ort, bildet leicht zersetzbare, nach Valeriansäure riechende, weissliche, fettglänzende, oft ziemlich grosse, rhombische Krystalle.

Morphinlactat: $C^{17}H^{19}NO^3, C^3H^6O^3$, durch Neutralisation von Milch-

säure mit Morphin darstellbar, bildet ein gelblichweisses Pulver oder tafel- oder nadelförmige Krystalle, die sich in etwa 10 Thln. Wasser lösen.

Morphinoxalat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2C^2H^2O^4 + H^2O$, bildet rhombische, in etwa 20 Thln. Wasser lösliche Prismen.

Morphinchromat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2CrO^4$, ist nur schwierig rein darstellbar, da durch Wechselwirkung von Kaliumchromat und Morphinsalzlösung Morphin gefällt wird.

Morphintartrat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2C^4H^6O^6 + 3H^2O$, wird bereitet durch Neutralisation mässig erwärmter Weinsäurelösung (aus 2,5 Thln. Weinsäure bereitet) mit fein gepulvertem, reinem Morphin (etwa 10 Thln.) und langsames Verdunsten der erzielten Lösung. Es bildet warzenförmige, aus dicht verwachsenen Nadeln bestehende Krystallmassen, die sich etwa in 10 Thln. kalten Wassers lösen.

Saures Morphintartrat: $C^{17}H^{19}NO^3, C^4H^6O^6 + \frac{1}{2}H^2O$, bildet glatte Prismen, die in Wasser schwerer löslich sind als das neutrale Tartrat.

Das Morphinmeconat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2, C^7H^4O^7 + 5H^2O$, bildet weissliche, sternförmig gruppirte Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Es wird dargestellt durch Neutralisation von 2 Mol. fein zerriebenen Morphins mit einer Lösung von 1 Mol. Meconsäure und Eindampfen der klaren Flüssigkeit bei mässiger Wärme.

Das Morphinsalicylat: $C^{17}H^{19}NO^3, C^7H^6O^3$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver. Es wird bereitet durch Neutralisation von 10 Thln. gepulverten, reinen Morphins mit einer alkoholischen Lösung von 4,6 Thln. Salicylsäure.

Phtalsaures Morphin, durch Neutralisation von Orthophtalsäure mit Morphin darstellbar, bildet ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^2$ oder $C^{17}H^{16}NO(OH)$.

Moleculargewicht: 267.

(In 100 Theilen, C: 76,40; H: 6,37; N: 5,24; O: 11,99.)

Apomorphinum.

Das im Jahre 1869 von Matthiesen und Wright entdeckte Apomorphin wird gebildet beim Erhitzen von Morphin oder von Codeïn mit überschüssiger Salzsäure, wodurch in beiden Fällen das Alkohol-Hydroxyl dieser Basen als Wasser austritt:

$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{19}NO^3} = H^2O + \underset{\text{Apomorphin}}{C^{17}H^{17}NO^2}$$

$$\underset{\text{Codeïn}}{C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3} + HCl = H^2O + CH^3Cl + \underset{\text{Apomorphin.}}{C^{17}H^{17}NO^2}$$

Dasselbe entsteht ferner beim Erhitzen von Morphin mit concentrirter Chlorzinklösung, sowie bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf dieses Alkaloid (s. S. 1370).

Darstellung. Zur Gewinnung des Apomorphins erhitzt man 1 Thl. reinen Morphins mit 10 Thln. Salzsäure von 25 Proc. im zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Stunden lang auf 140 bis 150° C., versetzt alsdann den erkalteten Rohrinhalt mit Natriumbicarbonat im geringen Ueberschuss und schüttelt die Flüssigkeit unter möglichstem Luftabschluss mit Aether oder Chloroform rasch aus. Unverändert gebliebenes Morphin bleibt hierbei ungelöst. Fügt man hier-

auf der Lösung des Apomorphins in Aether oder Chloroform etwas concentrirte Salzsäure zu, so bedecken sich die Wandungen des betreffenden Gefässes alsbald mit Krystallen von salzsaurem Apomorphin. Nach Reinigung letzterer Verbindung durch Umkrystallisation aus wenig heissem Wasser wird die freie Base daraus durch Natriumbicarbonat abgeschieden.

Eigenschaften. Das Apomorphin ist im frisch gefällten Zustand eine rein weisse, amorphe Masse, welche schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Da in dem Apomorphin noch das in dem Morphin enthaltene Phenolhydroxyl vorhanden ist, so löst es sich leicht in Kali- und Natronlauge auf. An der Luft erleidet es unter Grünfärbung sehr rasch eine Veränderung. Die vermuthlich in Folge Aufnahme von Sauerstoff grün gewordene Masse löst sich zum Theil mit schön grüner Farbe in Wasser und in Alkohol auf, dagegen wird sie von Aether und Benzol mit purpurrother, von Chloroform mit violetter Farbe gelöst. Die wässerigen und die alkoholischen Lösungen des reinen Apomorphins sind ungefärbt, sie nehmen jedoch bei der Berührung mit der Luft ebenfalls bald eine grüne Färbung an. Eisenchlorid färbt diese Lösungen zunächst rosenroth, alsbald violett und endlich schwarz. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother bis violetter Farbe. Froehde'sches Reagens (0,05 Ammoniummolybdat: 1 ccm Schwefelsäure) ruft eine grüne, allmälig in Blau übergehende Färbung hervor. Die Lösungen der Salze edler Metalle werden von Apomorphin, besonders in der Wärme, reducirt. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien verursacht in Apomorphinlösungen Fällungen.

Apomorphinhydrochlorid: $C^{17}H^{17}NO^2$, HCl.

Moleculargewicht: 303,5.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{17}NO^2$: 87,97; HCl: 12,03.)

Apomorphinum hydrochloricum, salzsaures Apomorphin.

Das nach vorstehenden Angaben bereitete Apomorphinhydrochlorid bildet kleine, weisse oder grünlichweisse, glänzende Blättchen oder ein weisses oder grauweisses krystallinisches Pulver von neutraler Reaction. Es löst sich bei 15° C. in etwa 40 Thln. Wasser oder Alkohol; in Aether oder Chloroform ist es fast unlöslich. Von überschüssiger Natronlauge wird es vollständig gelöst; die Lösung nimmt an der Luft rasch eine rothe und allmälig eine schwarze Färbung an. An feuchter Luft färbt sich das Apomorphinhydrochlorid, namentlich bei Zutritt von Licht, bald grün. Eine ähnliche Veränderung erleidet unter den gleichen Bedingungen auch die wässerige Lösung desselben. Durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure wird die Haltbarkeit der wässerigen Lösung erhöht. Ein weiterer Zusatz von Salzsäure vermindert die Löslichkeit des Apomorphinhydrochlorids.

Das Apomorphinhydrochlorid findet als Emeticum arzneiliche Anwendung. Es werde vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Präparats ergiebt sich zunächst durch die Flüchtigkeit und durch sein Aeusseres (s. oben). Die wässerige Lösung desselben sei klar, neutral, farblos oder doch nur wenig gefärbt. Präparate, deren wässerige Lösung (1:100) smaragdgrün gefärbt ist, sind zu verwerfen. Beim Schütteln des trockenen Salzes mit Aether werde letzterer gar nicht oder doch nur blassröthlich gefärbt.

Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, welches sowohl aus Opium, als auch durch Reduction von Cotarnin: $C^{12}H^{13}NO^3$, oder von Narcotin (siehe

dort) mit Zink und Salzsäure gewonnen werden kann, bildet farblose, bitter schmeckende, alkalisch reagirende, monokline Krystalle, welche sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Aether und Benzol löslich sind. Es schmilzt bei 55° C. und erleidet bei einer über 80° C. liegenden Temperatur unter Rothfärbung eine Zersetzung. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie das Narcotin (s. dort); concentrirte Salpetersäure färbt sich damit gelb. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen nicht gefärbt.

Das Pseudomorphin des Opiums: $C^{34}H^{36}N^2O^6$, ist identisch mit Oxydimorphin (s. S. 1372). Die Salze des Pseudomorphins sind in Wasser sehr schwer löslich.

Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$, oder $C^{17}H^{17}NO\begin{cases}OH\\O.CH^3\end{cases} + H^2O$.

Moleculargewicht: 317.

(In 100 Theilen, C: 68,14; H: 6,62; N: 4,42; O: 15,14; H^2O: 5,68.)

Syn.: *Codeïnum*, Methylmorphin.

Das Codeïn ist im Jahre 1832 von Robiquet entdeckt worden. Dasselbe findet sich in wechselnden Mengen (0,2 bis 0,8 Proc.) in allen Opiumsorten des Handels. Die Ueberführung des Morphins in Codeïn realisirten Grimaux, Hesse, Knoll.

Darstellung. Zur Gewinnung des Codeïns wird das bei der Morphindarstellung resultirende Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn in Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Morphin durch Ammoniak abgeschieden. Beim Eindampfen des ammoniakalischen Filtrats scheidet sich bei genügender Concentration salzsaures Codeïn aus, welches durch Umkrystallisation von anhaftendem Salmiak und kleinen Mengen beigemengten Morphinchlorhydrats leicht befreit werden kann. Das gereinigte Codeïnchlorhydrat wird hierauf durch überschüssige Kalilauge zersetzt, das abgeschiedene Alkaloid mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zuerst aus Aether, schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Zur Trennung von Codeïn und Morphin wird von Plugge das Rhodankalium empfohlen, welches in genügend verdünnten (4 Proc. oder weniger) Lösungen nur das Codeïn, nicht das Morphin fällen soll.

Synthetisch wird das Codeïn aus Morphin in folgender Weise dargestellt: a) 1 Mol. Morphin wird mit 1 Mol. Natrium- oder Kaliumhydroxyd oder Natriummethylat und 1 Mol. Jodmethyl in Methylalkohol auf etwa 60° C. erhitzt und das gebildete Methylmorphin schliesslich aus dem Reactionsproduct durch Aether ausgezogen; b) 1 Thl. Morphin wird in 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. unter Zusatz von etwas Kali- oder Natronlauge gelöst, die Lösung mit methylschwefelsaurem Kalium oder Natrium in berechneter oder überschüssiger Menge versetzt und dann 2 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt. Das Reactionsproduct wird hierauf mit Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol daraus verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das unverändert gebliebene Morphin mit Ammoniak gefällt und aus dem Filtrat das Codeïn mit Benzol ausgeschüttelt.

Bei diesen Synthesen wird das Wasserstoffatom des in dem Morphin enthaltenen Phenolhydroxyls durch CH^3 ersetzt.

Eigenschaften. Das Codeïn scheidet sich aus seiner Lösung in wasserfreiem Aether oder Benzol in kleinen, stark glänzenden, bei 155° C. schmelzenden, wasserfreien, rhombischen Krystallen aus. Aus wasserhaltigem Aether

oder aus Wasser krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen, bei 152 bis 153° C. schmelzenden, oft sehr grossen, rhombischen Octaëdern, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. An trockener Luft und bei mässiger Wärme verwittern letztere Krystalle oberflächlich; bei 100° C. verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. Das Codeïn löst sich bei 15° C. in 80 Thln., bei 100° C. in 15 Thln. Wasser zu einer bitter schmeckenden, stark alkalisch reagirenden, die Polarisationsebene des Lichts nach links ablenkenden Flüssigkeit. In kochendem Wasser schmilzt es zu farblosen Oeltropfen, welche bei Anwendung einer zur Lösung ausreichenden Wassermenge sich allmälig auflösen. In Alkohol, Aether, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das wasserhaltige Codeïn leicht löslich, sehr wenig dagegen in Petroleumäther. In wässerigem Ammoniak löst es sich ebenso reichlich wie in Wasser, dagegen ist es fast unlöslich in Kali- oder Natronlauge; es wird daher durch letztere Flüssigkeiten aus seinen Salzlösungen abgeschieden.

In concentrirter reiner Schwefelsäure löst sich das Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf; bei mehrtägigem Stehen oder sogleich beim gelinden Erwärmen nimmt diese Lösung eine bläuliche Färbung an. Erwärmt man Codeïn mit concentrirter Schwefelsäure, der eine sehr geringe Menge von Eisenchloridlösung (ein Tropfen Eisenchloridlösung von 1,28 specif. Gewicht auf 100 g Schwefelsäure) zugesetzt ist, so nimmt die Lösung eine tiefblaue Färbung an. Fügt man der auf etwa 150° C. erhitzten Lösung von Codeïn in reiner concentrirter Schwefelsäure nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure zu, so tritt eine blutrothe Färbung auf. Froehde'sches Reagens (siehe S. 1261) löst das Codeïn anfangs mit gelblicher, alsbald in tief Grün und endlich in Blau übergehender Farbe. Bei gelinder Erwärmung treten die gleichen Farbenerscheinungen, jedoch in schnellerer Aufeinanderfolge, ein. Gegen Vanadinschwefelsäure (s. S. 1261) verhält sich das Codeïn ähnlich wie gegen Froehde'sches Reagens. Fügt man der Lösung des Codeïns in concentrirter Schwefelsäure zwei oder drei Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung zu, so färbt sich dieselbe beim gelinden Erwärmen schön purpurroth. Vertheilt man eine geringe Menge Codeïn auf einem Uhrglas mit zwei Tropfen Natriumhypochloritlösung und fügt dann vier Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so tritt eine Blaufärbung auf (Faby).

Wirkt concentrirte Schwefelsäure 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf Codeïn ein, so resultirt eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus deren wässeriger Lösung Natriumcarbonat amorphe, grünlichweiss gefärbte Massen (Apocodeïn?) abscheidet. Leitet man alsdann in das Filtrat hiervon CO^2 ein und überlässt dies Liquidum hierauf sich selbst, so scheiden sich allmälig weisse, seidenglänzende Nadeln von Sulfocodid: $C^{18}H^{20}NO^2 . SO^3H + 5 H^2O$, aus.

Concentrirte Salpetersäure löst das Codeïn mit braunrother Farbe. Erwärmt man die Base mit verdünnter Salpetersäure (1,06 specif. Gewicht) so lange, bis Ammoniak in einer herausgenommenen Probe einen starken Niederschlag erzeugt, so scheidet sich beim Neutralisiren mit Ammoniak Nitrocodeïn: $C^{18}H^{20}(NO^2)NO^3$, in silberglänzenden Blättchen ab.

Wird das Codeïn mit Salzsäure von 25 Proc. 12 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, so geht es in salzsaures Chlorocodid: $C^{18}H^{20}ClNO^2, HCl$, über:

$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = H^2O + C^{18}H^{20}ClNO^2, HCl.$$

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn PCl^5 bei gewöhnlicher Temperatur auf entwässertes, in Chloroform gelöstes Codeïn einwirkt.

Das Chlorocodid: $C^{18}H^{20}ClNO^2$, welches zu betrachten ist als Codeïn, in dem die Alkohol-Hydroxylgruppe durch Cl ersetzt ist, bildet glänzende, bei

148° C. schmelzende Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroin sind. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 140° C. wird es wieder in Codeïn zurückverwandelt. Lässt man die Einwirkung der rauchenden Salzsäure auf Codeïn 12 bis 15 Stunden lang unter Druck stattfinden, so wird neben Chlorocodid Chlormethyl und Apomorphinhydrochlorid: $C^{17}H^{17}NO^2$, HCl, gebildet:

$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = CH^3Cl + H^2O + C^{17}H^{17}NO^2, HCl.$$

Wird salzsaures Codeïn mit Chlorzinklösung 15 Minuten lang auf 180° C. erhitzt, so geht es in amorphes, salzsaures Apocodeïn: $C^{18}H^{19}NO^2$, HCl, über, welches sich hierbei als zähe Masse ausscheidet:

$$C^{18}H^{21}NO^3, HCl = H^2O + C^{18}H^{19}NO^2, HCl.$$

Das freie Apocodeïn bildet eine röthliche, amorphe, dem Apomorphin in seinen Eigenschaften ähnliche Masse. Wirkt ein grosser Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor auf Codeïn ein, so werden, je nach der obwaltenden Temperatur, neben Jodmethyl verschiedene amorphe, jodhaltige Verbindungen erzeugt. Gleichzeitig scheint hierbei auch eine geringe Menge einer wenig beständigen, mit dem Morphin in der Zusammensetzung übereinstimmenden Base: $C^{17}H^{19}NO^3$, gebildet zu werden.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf wässerige Codeïnlösung werden nur harzartige Producte erzeugt. Trägt man jedoch in die auf 70° C. erwärmte Lösung des Codeïns in verdünnter Salzsäure gepulvertes Kaliumchlorat ein, so wird durch Ammoniak Chlorcodeïn: $C^{18}H^{20}ClNO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$, abgeschieden, welches aus Wasser in farblosen, bei 170° C. schmelzenden Säulen krystallisirt. Fügt man zu fein gepulvertem Codeïn bis zur Lösung kleine Mengen von Bromwasser, so scheidet Ammoniak aus dieser Flüssigkeit weisses, krystallinisches, bei 161 bis 162° C. schmelzendes Monobromcodeïn: $C^{18}H^{20}BrNO^3$, ab; bei Anwendung von überschüssigem Bromwasser wird amorphes Tribromcodeïn: $C^{18}H^{18}Br^3NO^3$, gebildet. Lässt man die concentrirte alkoholische Lösung gleicher Theile Jod und Codeïn einige Zeit stehen, so scheiden sich rubinrothe, im reflectirten Licht dunkelviolett erscheinende Krystalle von jodwasserstoffsaurem Codeïndijodid: $C^{18}H^{21}NO^3J^2$, HJ, aus. Leitet man in concentrirte alkoholische Lösung von Codeïn Cyangas ein, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Dicyancodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3(CN)^2$.

Das Codeïn ist ein tertiäres Monamin; wird es mit Jodmethyl oder mit Jodäthyl und wenig Alkohol auf 100° C. erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln von Jodmethylcodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3.CH^3J$, bezüglich von Jodäthylcodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3.C^2H^5J$, aus. Feuchtes Silberoxyd führt letztere Verbindungen in das wenig beständige Codeïnmethylhydroxyd: $C^{18}H^{21}NO^3.CH^3.OH$, bezüglich in Codeïnäthylhydroxyd: $C^{18}H^{21}NO^3.C^2H^5.OH$, über. Wird Codeïnmethyljodid in wässeriger Lösung mit einem Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge aufgekocht (vergl. S. 1374), oder das Codeïnmethylhydroxyd in wässeriger Lösung gekocht, so entsteht α-Methylcodeïn: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3$ (Dimethylmorphin, Methocodeïn, α-Methylmorphinmethin):

$$C^{18}H^{21}NO^3.CH^3.OH = C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3 + H^2O.$$

Das α-Methylcodeïn krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. H^2O in farblosen, bei 118,5° C. schmelzenden Nadeln. Dasselbe ist linksdrehend. Das α-Methylcodeïn verbindet sich in seiner Eigenschaft als tertiäre Base von Neuem mit Jodmethyl zu Methylcodeïnmethyljodid: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3.CH^3J$, welches in krystallisirbares, stark

alkalisches Methylcodeïnmethylhydroxyd: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3.CH^3.OH$, übergeführt werden kann. Wird letztere Verbindung der trocknen Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, und einen bei 65° C. schmelzenden Abkömmling des Phenanthrens: $C^{15}H^{10}O^2$, Methyldioxyphenanthren:

$$C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3.CH^3.OH = N(CH^3)^3 + C^{15}H^{10}O^2 + 2CH^3.OH.$$

Wird α-Methylcodeïn mit Essigsäureanhydrid drei bis vier Tage lang auf 160 bis 190° C. erhitzt, so wird Oxäthyldimethylamin: $N(CH^3)^2(C^2H^4.OH)$, eine dem Cholin (s. S. 668) nahestehende, bei 129° C. siedende Verbindung, und Acetyl-Methyldioxyphenanthren: $C^{15}H^{11}(C^2H^3O)O^2$, welches bei 131° C. schmilzt, gebildet:

$$2C^{19}H^{23}NO^3 + (C^2H^3O)^2O = 2C^{15}H^{11}(C^2H^3O)O^2 + 2C^4H^{11}NO + H^2O.$$

Methylcodeïn Essigsäureanhydrid

Bei dieser Reaction wird nur etwa die Hälfte des angewendeten α-Methylcodeïns im Sinne obiger Gleichung gespalten, die andere Hälfte geht dabei in das damit isomere, amorphe β-Methylcodeïn über, welches rechtsdrehend ist.

Codeïnäthyljodid und Codeïnäthylhydroxyd lassen sich, entsprechend der Methylverbindung (s. oben), in Aethylcodeïn: $C^{18}H^{20}(C^2H^5)NO^3$, überführen.

Wird Codeïn mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° C. erhitzt, so geht es leicht in Acetylcodeïn: $C^{18}H^{20}(C^2H^3O)NO^3$, über, welches bei 133,5° C. schmilzt.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder mit sehr concentrirter Kalilauge entwickelt das Codeïn Methylamin und Trimethylamin. Wird Codeïn mit der 10 bis 15fachen Menge alkoholischer Kalilauge von 20 Proc. vier bis sechs Stunden lang auf 180° C. erhitzt, so wird Methyl-Aethylamin: $NH(C^2H^5)(CH^3)$, abgespalten.

Das Codeïn findet als schlafbringendes Mittel, besonders als Phosphat, arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Codeïns ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), durch die Löslichkeit in Wasser, in Salmiakgeist (1 : 80), in Aether (1 : 10), sowie durch das vollständige Verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinblech. Durch concentrirte reine Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst: Narcotin etc. Die wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung des Codeïns werde durch Eisenchlorid nicht bläulich gefärbt, ebenso wenig trete auf Zusatz von Jodsäurelösung eine Abscheidung von Jod ein: Morphin (vergl. S. 1372). Die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Ferricyankalium in 10 ccm Wasser, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm der mit Salzsäure angesäuerten Codeïnlösung (1 : 100) nicht sofort blau gefärbt: Morphin (vergl. S. 1372).

Um in gerichtlich-chemischen Fällen, z. B. bei einer Opiumvergiftung, eventuell das Codeïn von Morphin und Narcotin zu trennen, ist zu beachten, dass das Narcotin bereits aus saurer Lösung von Chloroform aufgenommen wird, dagegen das Codeïn erst aus alkalischer Lösung in das Chloroform oder auch in Aether übergeht. Das Morphin wird weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung von Chloroform (erst nach Zusatz von Chlorammonium) oder von Aether aufgenommen. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich in dem Verhalten gegen Codeïn durch besondere Empfindlichkeit aus: Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium und Quecksilberjodid-Jodkalium (noch in einer Verdünnung von 1 : 30000). Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid, und Pikrinsäure sind nur von geringer Empfindlichkeit. Zur weiteren Constatirung des Codeïns dient besonders

sein Verhalten gegen das Froehde'sche Reagens, gegen Vanadinschwefelsäure, gegen salpetersäure- und eisenchloridhaltige, sowie gegen reine concentrirte Schwefelsäure (siehe oben).

Salze des Codeïns.

Das Codeïn ist eine starke Base, die nicht allein die Säuren vollständig neutralisirt, sondern auch in den Auflösungen von Blei-, Kupfer-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsalzen Niederschläge hervorruft und Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Die Codeïnsalze sind meistens krystallisirbar; ihre Lösungen besitzen intensiv bitteren Geschmack. Eisenchlorid ruft in der Lösung der Codeïnsalze keine Färbung hervor: Unterschied von den Morphinsalzen.

Das salzsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3, HCl + 2H^2O$, durch Sättigen von heisser, verdünnter Salzsäure mit gepulvertem Codeïn darstellbar, bildet weisse, nadelförmige, in 20 Thln. Wasser von 15° C. lösliche Krystalle, welche bei 100° C. das Krystallwasser nur sehr langsam vollständig verlieren. Das bromwasserstoffsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3, HBr + 2H^2O$, ähnelt dem chlorwasserstoffsauren Codeïn. Das jodwasserstoffsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3, HJ + H^2O$ (und $+ 2H^2O$), krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die sich in etwa 60 Thln. kalten Wassers lösen. Das schwefelsaure Codeïn: $(C^{18}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4 + 5H^2O$, scheidet sich in weissen, glänzenden, in 30 Thln. kalten Wassers löslichen, rhombischen Prismen oder in langen, weissen Nadeln, die leicht verwittern, ab. Das salpetersaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3, HNO^3$, bildet kleine, prismatische Krystalle. Das essigsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3, C^2H^4O^2 + 2H^2O$, ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Salz, welches bei der Aufbewahrung Essigsäure abgiebt. Das salicylsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3, C^7H^6O^3$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist.

Das phosphorsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3, H^3PO^4 + 2H^2O$, scheidet sich auf Zusatz von starkem Weingeist zu einer gesättigten Lösung von Codeïn in officineller Phosphorsäure in kurzen Prismen oder als ein weisses, krystallinisches Pulver aus. Das abgeschiedene Phosphat ist alsdann zu sammeln, mit Alkohol nachzuwaschen, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol scheidet sich ein wasserärmeres Codeïnphosphat: $2(C^{18}H^{21}NO^3, H^3PO^4) + H^2O$, in farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen aus. Nach der *Pharm. germ. Ed. III* ist nur das mit 2 Mol. H^2O krystallisirte Salz zu verwenden.

Das Codeïnphosphat ist leicht in Wasser, wenig dagegen in Alkohol löslich. Die wässerige Lösung desselben reagirt schwach sauer. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser vollständig (etwa 8 Proc.).

Prüfung. Die Reinheit des Codeïnphosphats ergiebt sich durch das Aeussere, die leichte und vollständige Löslichkeit in Wasser, sowie durch den richtigen Wassergehalt. Bei 100° C. getrocknet, erleide dasselbe kaum eine Färbung. Die Lösung eines Körnchens Ferricyankalium in 10 ccm Wasser, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm wässeriger Codeïnphosphatlösung (1 : 100) nicht sofort blau gefärbt: Morphin —. Silbernitrat verändere die mit Salpetersäure angesäuerte Codeïnphosphatlösung (1:20) nicht; Baryumnitrat trübe sie höchstens nach Verlauf von einigen Minuten schwach.

Pseudocodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Apocodeïns (s. S. 1386). Zur Gewinnung desselben erhitzt man

Codeïn 2 Stunden lang im Wasserbad mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser 1 : 1 und fällt hierauf die Base durch Natriumcarbonatlösung. Dieselbe ist durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin und später aus Essigäther oder verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Pseudocodeïn bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die im wasserfreien Zustand bei 180° C. schmelzen. Das Pseudocodeïn enthält, ebenso wie das Codeïn, eine Methoxylgruppe: $O.CH^3$, dagegen wird es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht acetylirt. In seinen Reactionen stimmt das Pseudocodeïn mit dem Codeïn überein.

Thebaïn: $C^{19}H^{21}NO^3$ oder $C^{17}H^{15}(O.CH^3)^2NO$.

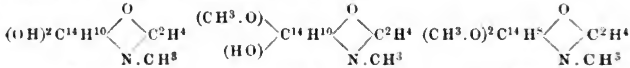
Das von Thiboumèry entdeckte und von Pelletier und von Anderson näher untersuchte Thebaïn findet sich nur in geringer Menge im Opium (0,2 bis 0,5 Proc.). Zur Reinigung des Rohthebaïns (s. S. 1369) löst man dasselbe in wenig verdünnter Essigsäure, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und trägt alsdann in dieselbe gepulverte Weinsäure ein. Nach 24stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Thebaïnbitartrat gesammelt, nach dem Abpressen aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt, hierauf die Base durch Ammoniak daraus abgeschieden und letztere schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Zur Abscheidung des Thebaïns kann auch Natriumsalicylat dienen.

Das Thebaïn krystallisirt aus verdünntem, heissem Alkohol in farblosen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, aus starkem Alkohol in dicken Prismen. Es schmilzt bei 193° C., besitzt alkalische Reaction, jedoch keinen Geschmack. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Chloroform und Benzol. Von Aether bedarf es bei 10° C. 140 Thle. zur Lösung. Die Lösungen des Thebaïns sind linksdrehend. Das Thebaïn ist eine tertiäre, giftige Base. Durch Kalilauge, Ammoniak, Kalkmilch und durch Natriumbicarbonat wird es aus seinen Salzlösungen gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thebaïn mit tief rother Farbe (noch bei 0,1 mg sichtbar); Froehde'sches und Erdmann'sches Reagens (s. S. 1261) verhalten sich ähnlich. Concentrirte Salpetersäure löst das Thebaïn mit gelber Farbe. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium zeigen das Thebaïn noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 an. Von den Salzen des Thebaïns ist das salzsaure und saure weinsaure krystallisirbar.

Wird das Thebaïn mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erwärmt oder mit der 20fachen Menge Salzsäure vom specif. Gewicht 1,04 einmal aufgekocht, so geht es in die Salze zweier amorpher Basen, des Thebenins und des Thebaïcins, über. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure werden aus dem Thebaïn zwei Methylgruppen abgespalten und wird Morphothebaïn: $C^{17}H^{17}NO^3$, gebildet. Nach der Fällung mit Ammoniak liefert es aus Benzol farblose, bei 190 bis 191° C. schmelzende Krystalle, die leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das Morphothebaïn ist eine tertiäre, nicht giftige Base.

Das Thebaïn ist ebenfalls eine tertiäre Base, da es mit Jodalkylen directe Additionsproducte liefert. Wird die wässerige Lösung des durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Thebaïnmethyljodid entstehenden Thebaïnmethylhydroxyds: $C^{19}H^{21}NO^3—CH^3.OH$, gekocht, so entweicht Tetramethyläthylendiamin: $N^2(C^2H^4)(CH^3)^4$. Wird das Thebaïn mehrere Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht, so wird es in Oxäthylmethylamin: $NH(CH^3)(C^2H^4.OH)$, und in das bei 94° C. schmelzende Thebaol: $(CH^3.O)^2C^{14}H^7.OH$, bezüglich dessen Acetylderivat gespalten. Letztere Verbindungen entstehen auch, neben Oxäthyldimethylamin (s. S. 1387), wenn

Thebaïnmethyljodid mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat gekocht wird. Das Thebaïn ist ebenso wie das Morphin und Codeïn ein Phenanthrenderivat. Die Beziehungen dieser drei Basen kommen vielleicht durch folgende Formeln zum Ausdruck (Freund):



Morphin Codeïn Thebaïn.

Das Thebenin: $C^{18}H^{19}NO^3$, ist eine amorphe, in Aether und in Benzol unlösliche, in kochendem Alkohol schwer lösliche Base, deren salzsaures und schwefelsaures Salz krystallisirbar ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thebenin und seine Salze mit intensiv blauer Farbe. Behandelt man das Thebenin mit Jodmethyl, so entsteht ein gut krystallisirendes, bei 210° C. schmelzendes Jodmethylat: $C^{20}H^{24}NO^3J$, welches beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge in Trimethylamin und das gut krystallisirende, bei 186° C. schmelzende Thebenol: $C^{17}H^{14}O$, zerfällt (Freund).

Das Thebaïcin bildet eine gelbe, amorphe Masse, welche in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, in kochendem Alkohol schwer löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelblauer, concentrirte Salpetersäure mit dunkelrother Farbe.

Protopin: $C^{20}H^{17}NO^5$, findet sich ausser im Opium auch in *Eschscholtzia californica*, sowie in der Wurzel von *Macleya cordata* (Macleyin), von *Chelidonium majus* und *Sanguinaria canadensis* vor. Es bildet weisse, warzenförmige Conglomerate oder farblose, durchsichtige, glänzende, bei 207° C. schmelzende, monokline Krystalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, sowie in Aether und Chloroform sind. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte farblos, bei gelinder Erwärmung mit gelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter, Froehde'sches Reagens vorübergehend mit violetter und grüner, dann tiefblauer und endlich schön grüner Farbe. Vanadinschwefelsäure löst es mit violetter, grüner, blaugrüner und endlich intensiv blauer Farbe auf.

Laudanin: $C^{20}H^{25}NO^4$ oder $C^{17}H^{15}N(O.CH^3)^3OH$, bildet kleine, sternförmig gruppirte, farblose, bei 166° C. schmelzende, rhombische Prismen, die leicht in kochendem Alkohol, sowie in Benzol und Chloroform, schwer in Aether (1:647) löslich sind. Das Laudanin liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze, ebenso geht es auch mit Basen krystallisirbare Verbindungen ein. Concentrirte Salpetersäure löst es mit orangerother, concentrirte Schwefelsäure mit blass rosarother Farbe; bei etwa 150° C. geht letztere Färbung in schmutzig Rothviolett über. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit intensiv rosenrother, bei 150° C. mit schön dunkelvioletter Farbe. Durch Eisenchlorid färbt es sich smaragdgrün.

Das Laudanin ist optisch inactiv. Dasselbe enthält drei Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und eine Hydroxylgruppe: OH. Bei der Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung liefert es Metahemipinsäure (s. S. 1397).

Als Laudanidin: $C^{20}H^{25}NO^4$, wird ein dem Laudanin in der Krystallform, den Löslichkeitsverhältnissen und den Reactionen gleichendes Opiumalkaloid genannt, welches jedoch bei 177° C. schmilzt und linksdrehend ist.

Codamin: $C^{20}H^{25}NO^4$ oder $C^{18}H^{18}NO(O.CH^3)^2OH$, krystallisirt in grossen, farblosen, bei 126° C. schmelzenden, sechsseitigen Prismen, die leicht

in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sowie nicht unerheblich in heissem Wasser löslich sind. Die freie Base ist geschmacklos, die Salze derselben, welche amorph sind, besitzen bitteren Geschmack. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelgrüner, concentrirte, eisenoxydhaltige Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Erwärmen geht letztere Färbung zunächst in Grün und endlich in Dunkelviolett über.

Papaverin: $C^{20}H^{21}NO^4$ oder $C^{16}H^9(O.CH^3)^4N$.

Das Papaverin, welches von Merck im Jahre 1848 im Opium entdeckt und später von Anderson, von O. Hesse und von G. Goldschmiedt näher untersucht wurde, findet sich darin in einer Menge von 0,5 bis 1 Proc. Um das Rohpapaverin (s. S. 1369) von beigemengtem Narcotin etc. zu befreien, führt man es am geeignetsten in das in Wasser schwer lösliche, saure oxalsaure Salz (bei 10° C. 1 : 388) über, reinigt letzteres durch wiederholte Umkrystallisation, bis es sich farblos in concentrirter Schwefelsäure löst, führt es alsdann durch Chlorcalcium in das salzsaure Salz über und scheidet endlich aus letzterem die freie Base durch Ammoniak ab.

Das Papaverin krystallisirt in farblosen, geschmacklosen, zarten, bei 147° C. schmelzenden, neutral reagirenden Prismen, welche leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether (1 : 258 bei 10° C.) und Benzol sind. Concentrirte Schwefelsäure löst kleine Mengen reinen Papaverins*) ohne Färbung auf; wird die Lösung jedoch erhitzt, so tritt eine dunkelviolette Färbung ein (noch bei 0,05 mg). Uebergiesst man grössere Mengen von Papaverin mit concentrirter Schwefelsäure, so wird es in Folge der hierbei eintretenden Erwärmung sofort mit violetter Farbe gelöst. Froehde-sches Reagens (s. S. 1261) löst das Papaverin mit grüner, beim Erwärmen rasch in Blau, dann in Violett und endlich in Kirschroth übergehender Färbung. Salpetersäurehaltige, concentrirte Schwefelsäure, sowie concentrirte Salpetersäure lösen das Papaverin mit dunkelrother Farbe. Löst man 1 Thl. des Alkaloids in 10 Thln. Salpetersäure von 1,06 specif. Gewicht und erhitzt die Lösung bis zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle von salpetersaurem Nitropapaverin: $C^{20}H^{20}(NO^2)NO^4, HNO^3 + H^2O$, ab, aus denen durch Einwirkung von Ammoniak blassgelbe Prismen von Nitropapaverin: $C^{20}H^{20}(NO^2)NO^4 + H^2O$, erhalten werden können. Chlorwasser löst das Papaverin mit grünlicher Farbe; auf Zusatz von Ammoniak färbt sich diese Lösung tief rothbraun und nach längerer Zeit fast schwarzbraun. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des salzsauren Papaverins einen gelben Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Brompapaverin: $C^{20}H^{20}BrNO^4, HBr$. Jodtinctur scheidet aus alkoholischer Papaverinlösung allmälig dunkelrothe Krystalle von jodwasserstoffsaurem Dijodpapaverin: $C^{20}H^{21}NO^4J^2, HJ$, ab. Das Papaverin ist eine tertiäre Base; es vereinigt sich mit Jodalkylen zu krystallisirbaren Additionsproducten.

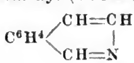
Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure treten aus dem Papaverin vier Methoxylgruppen: $O.CH^3$, als CH^3J aus, unter Bildung einer wenig beständigen Base $C^{16}H^{13}NO^4$: Papaverolin. Natriumbicarbonat scheidet aus der wässerigen Lösung des hierbei zunächst gebildeten Papaverolinhydrojodids, nach vorhergegangenem Umkrystallisiren, das Papaverolin: $C^{16}H^{13}NO^4 + 2H^2O$, als ein weisses, krystallinisches Pulver aus. Beim Schmelzen mit

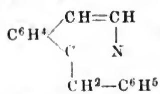
*) Unreines Papaverin löst sich in concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte mit blauvioletter Farbe auf.

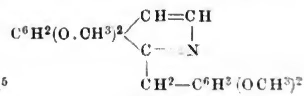
Kalihydrat liefert das Papaverin Methylamin, Protocatechusäure, Homobrenzcatechin-Dimethyläther (s. S. 944) und wenig Oxalsäure. Kaliumpermanganat führt in der Kälte das Papaverin in schwach saurer Lösung zunächst in Papaveraldin: $C^{20}H^{19}NO^5$, über. Letzteres bildet ein gelbliches, krystallinisches, bei 210° C. schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und in Aether ist. Das Papaveraldin ist eine schwache Base, deren Salze citronengelb gefärbt sind. Beim kurzen Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Veratrumsäure: $(CH^3.O)^2:C^6H^3-CO.OH$, und Dimethoxychinolin: $C^9H^5N(O.CH^3)^2$. Bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin in der Kälte entstehen Veratrumsäure (s. S. 1009), Meta-Hemipinsäure (s. S. 1397), Oxalsäure, α,β,γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 1229) und Dimethoxycinchoninsäure: $C^9H^4N(O.CH^3)^2-CO.OH$ (Schmelzp. 205° C.).

Bei der Einwirkung von heisser Kaliumpermanganatlösung auf Papaverin, welches in Wasser suspendirt ist, wird neben obigen Producten Papaverinsäure: $C^{16}H^{13}NO^7 + H^2O$, gebildet. Letztere ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches bei 233° C., unter Zersetzung in CO^2 und Pyropapaverinsäure: $C^{15}H^{13}NO^5$, schmilzt. Die Papaverinsäure ist zweibasisch; beim Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Protocatechusäure über.

Durch Zinn und Salzsäure wird das Papaverin in Tetrahydropapaverin: $C^{20}H^{25}NO^4$, übergeführt: kleine, bei 200 bis 201° C. schmelzende Prismen, die schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Das Papaverin ist eine schwache tertiäre Basis. Seiner Constitution nach ist dasselbe vielleicht als ein Benzyl-Isochinolin zu betrachten, in dem vier Atome Wasserstoff durch Methoxyl $(O.CH^3)$ ersetzt sind:


Isochinolin


Benzyl-Isochinolin


Papaverin.

Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid und Jod-Jodkalium fällen das Papaverin noch in einer Verdünnung von 1:10000, Gerbsäure, Goldchlorid und Quecksilberjodid-Jodkalium von 1:5000. Essigsäure löst das Papaverin, ohne jedoch dadurch neutralisirt zu werden; verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure rufen in dieser Lösung milchige Trübungen und allmälig Abscheidung der betreffenden Salze hervor.

Das Papaverin findet zeitweilig als schlafbringendes Mittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Als Pseudopapaverin: $C^{21}H^{21}NO^4$, bezeichnet Hesse ein dem Papaverin sehr ähnliches, ebenfalls bei 147° C. schmelzendes Opiumalkaloid.

Papaveramin nennt Hesse ein Opiumalkaloid, welches die blauviolette Färbung bedingt, die das Rohpapaverin mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur giebt. Es bildet zarte, farblose, rhombische Prismen, die bei 142° C. schmelzen und kaum in Wasser und Alkalien, wenig in Aether, leicht in starkem Alkohol löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter Farbe.

Papaverosin soll in den unreifen Mohnköpfen vorkommen. Farblose, geruchlose, geschmacklose, schwach alkalisch reagirende, lange Nadeln oder dicke, kurze Prismen, die in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe; diese Lösung wird beim Erhitzen roth und auf darauf folgenden Zusatz von etwas Salpetersäure dunkel orangefarben.

Meconidin: $C^{21}H^{23}NO^4$, ist eine bräunlichgelbe, durchsichtige, bei 58° C. schmelzende, alkalisch reagirende, amorphe Masse, welche leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton löslich ist. Bei Berührung mit starken Säuren erleidet es leicht eine Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit olivengrüner, concentrirte Salpetersäure mit orangerother Farbe.

Cryptopin: $C^{21}H^{23}NO^5$, bildet farblose, alkalisch reagirende, bei 217° C. schmelzende, sechsseitige Prismen oder körnige Krystalle. Es ist im krystallinischen Zustand fast unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in siedendem Alkohol und in Chloroform. Im amorphen Zustand wird es von Aether leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit gelber, rasch in Violett übergehender Farbe; eisenoxydhaltige Schwefelsäure ruft sogleich eine dunkelviolette Färbung hervor. Concentrirte Salpetersäure löst das Cryptopin mit orangegelber Farbe. Die Salze des Cryptopins scheiden sich anfänglich meist als gallertartige Massen aus.

Laudanosin: $C^{21}H^{27}NO^4$ oder $C^{17}H^{15}N(O.CH^3)^4$, bildet lockere, weisse Flocken oder weisse, bei 89° C. schmelzende Nadeln von schwach bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in siedendem Benzol und Petroleumäther. Concentrirte Salpetersäure löst es im ersten Moment farblos auf, die Lösung nimmt jedoch bald eine gelbe Färbung an. Concentrirte reine Schwefelsäure färbt sich mit Laudanosin schwach rosa; bei 150° C. geht die Färbung in schmutzig rothviolett über. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure färbt sich damit bei 20° C. braunroth, bei 150° C. anfangs grün, dann bleibend dunkelviolett.

Rhoeadin: $C^{21}H^{21}NO^6$, ist in allen Theilen, besonders aber in den Samenkapseln von *Papaver Rhoeas*, sowie auch in den reifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* und in geringer Menge auch im Opium enthalten. Zur Darstellung desselben übersättigt man den concentrirten wässerigen Auszug des Klatschmohns mit Soda, schüttelt wiederholt mit Aether aus und entzieht alsdann das Alkaloid der ätherischen Lösung durch Schütteln mit wässerigem Natriumbitartrat. Aus der so gewonnenen Lösung scheidet man das Rhoeadin durch Ammoniak ab, wäscht es zunächst mit Wasser, dann mit heissem Alkohol aus, löst es hierauf in Essigsäure, entfärbt letztere Lösung durch Thierkohle und scheidet endlich die Base durch alkoholisches Ammoniak wieder ab.

Das Rhoeadin bildet kleine, weisse, kaum alkalisch reagirende, nicht giftige, geschmacklose, bei 232° C. schmelzende Prismen, welche in Wasser, Ammoniak, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol fast unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Rhoeadin mit olivengrüner, concentrirte Salpetersäure mit gelber Farbe. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Alkaloid, ohne von demselben neutralisirt zu werden, bei mässiger Concentration mit purpurrother Farbe auf. Letztere rührt von einer Zersetzung des Rhoeadins in farbloses Rhoeagenin: $C^{21}H^{21}NO^6$, und in einen rothen Farbstoff her, dessen Färbungsvermögen von solcher Intensität ist, dass 1 Thl. des durch Säuren zersetzten Rhoeadins noch 10 000 Thle. angesäuerten Wassers purpurroth, 200 000 Thle. intensiv rosa und 800 000 Thle. noch deutlich röthlich färben. Auf Zusatz von Aetzalkalien verschwindet die Färbung, sie wird jedoch durch Säuren wieder hergestellt.

Das mit dem Rhoeadin isomere Rhoeagenin: $C^{21}H^{21}NO^6$, kann aus jenen rothen Lösungen durch Ammoniak gefällt und dann aus heissem Alkohol um-

krystallisirt werden. Es bildet weisse, geschmacklose, bei 223° C. schmelzende, stark alkalisch reagirende Prismen, die in Wasser, Ammoniak, Alkohol und Aether nur wenig löslich sind.

Narcotin: $C^{22}H^{23}NO^{7}$ oder $C^{19}H^{14}(O.CH^{3})^{3}NO^{4}$.

Das Narcotin wurde bereits im Jahre 1803 von Derosne dargestellt, jedoch nicht näher in seinen Eigenschaften charakterisirt. Sertürner hielt dasselbe eine Zeit lang für basisch meconsaures Morphin, bis es Robiquet im Jahre 1817 als ein eigenthümliches Alkaloid des Opiums erkannte.

Das Narcotin ist in dem Opium in einer Menge von 4 bis 8 Proc., und zwar im Wesentlichen im freien Zustand, enthalten. In geringer Menge scheint es sich auch in den reifen Mohnköpfen und den officinellen *Capita papaveris* zu finden. Ob das in der Wurzel von *Aconitum Napellus* vorkommende Aconellin (s. S. 1314) mit Narcotin identisch ist, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung des Narcotins lassen sich die Rückstände des Opiums, welche nach der Extraction desselben mit Wasser, behufs Darstellung von Morphin etc. (s. S. 1369), verbleiben, gut verwenden, da sie noch den grössten Theil dieses Alkaloids zu enthalten pflegen. Zu diesem Zweck zieht man diese Rückstände mit verdünnter Salzsäure aus, fällt den Auszug mit Soda und krystallisirt den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag wiederholt aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um. Ueber die Gewinnung des Narcotins aus den Mutterlaugen der Morphindarstellung s. S. 1369.

Eigenschaften. Das Narcotin krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, glänzenden, bei 176° C. schmelzenden Nadeln, welche keinen Geschmack und keine alkalische Reaction besitzen. In kaltem Wasser ist das Alkaloid unlöslich; auch kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf. In Chloroform und in siedendem Alkohol löst es sich sehr leicht auf; aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich beim Erkalten bis auf geringe Mengen wieder ab. An Aether erfordert es bei 16° C. 170 Thle., an Essigäther 31 Thle., an Benzol 22 Thle., an Amylalkohol 300 Thle. zur Lösung. Die neutralen Lösungen des Narcotins drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links, die sauren Lösungen dagegen nach rechts. Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin anfänglich mit grünlichgelber, allmälig in Rothgelb und nach einigen Tagen in Kirschroth übergehender Färbung. Die gelbe Lösung des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure nimmt bei schwachem Erwärmen eine gelbrothe, dann carmoisinrothe Farbe an; bei einer Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, bilden sich von der Oberfläche der Lösung aus blauviolette Streifen, schliesslich tritt eine schmutzig rothviolette Färbung ein. Die gleichen Erscheinungen treten auf, wenn man das Narcotin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst und die Lösung vorsichtig auf einer kleinen Flamme verdunstet. Erdmann'sches Reagens (s. S. 1261) löst das Narcotin allmälig mit schön rother, Froehde'sches Reagens (s. S. 1261) mit grünlicher Farbe auf. Wendet man eine concentrirtere Lösung von Ammoniummolybdat (auf 1 ccm Schwefelsäure etwa 0,05 Molybdat) an, so geht die anfänglich grünliche Färbung bald in ein schönes Kirschroth und vom Rand her in Blau über. Wird Narcotin in starker Salzsäure gelöst, die Lösung mit Bromwasser im geringen Ueberschuss versetzt und dann mit Calciumcarbonat neutralisirt, so tritt eine Rothfärbung auf.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Narcotin schon in der Kälte unter reichlicher Entwickelung von rothen Dämpfen in ein rothes Harz, welches beim Erwärmen mit Kalilauge Methylamin entwickelt. Erwärmt man 1,25 Thle.

Narcotin mit 3,5 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und 10 Thln. Wasser auf 49° C., so schmilzt es und löst sich allmälig auf. Beim Erkalten scheiden sich alsdann kleine Mengen von farblosen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Alkohol und Aether reichlich löslichen Nadeln von Teropiammon: $C^{30}H^{29}NO^{13}$, ab; durch Kochen mit Kalilauge wird letztere Verbindung unter Aufnahme von Wasser in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, und Ammoniak zerlegt. Aus der von dem Teropiammon getrennten Flüssigkeit wird durch Uebersättigen mit Kalilauge Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^{4}$, abgeschieden, während in der alkalischen Lösung Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, Apophyllensäure: $C^{8}H^{7}NO^{4}$, und Meconin: $C^{10}H^{10}O^{4}$, verbleiben. Beim Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wird das Narcotin unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure in Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^{4}$, und in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, verwandelt:

$$C^{22}H^{23}NO^{7} + O + H^{2}O = C^{12}H^{15}NO^{4} + C^{10}H^{10}O^{5}.$$

Bei Anwendung von Braunstein und Salzsäure entsteht gleichzeitig auch Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$. Die gleichen Zersetzungsproducte: Cotarnin, Opiansäure, bezüglich Hemipinsäure, werden aus dem Narcotin gebildet, wenn dessen salzsaure Lösung mit überschüssigem Platinchlorid erhitzt wird, ebenso bei der Oxydation desselben mit Chromsäure, sowie mit Kaliumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Narcotin zunächst in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, und in Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^{3}$, gespalten:

$$C^{22}H^{23}NO^{7} + H^{2}O = C^{10}H^{10}O^{5} + C^{12}H^{15}NO^{3},$$

allmälig entstehen jedoch Meconin: $C^{10}H^{10}O^{4}$, und Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^{4}$:

$$C^{10}H^{10}O^{5} + C^{12}H^{15}NO^{3} = C^{10}H^{10}O^{4} + C^{12}H^{15}NO^{4}.$$

Hydrocotarnin wird neben Meconin: $C^{10}H^{10}O^{4}$, auch gebildet bei der Behandlung von Narcotin mit Zink und verdünnter Salzsäure. Wird das Narcotin längere Zeit mit concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, oder mit einem Gemisch gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so treten successive drei Methylgruppen aus und es entstehen drei neue, bis jetzt nur wenig studirte Basen: $C^{21}H^{21}NO^{7}$, $C^{20}H^{19}NO^{7}$ und $C^{19}H^{17}NO^{7}$. In trocknem Chlorgas nimmt das Narcotin eine rothbraune, im Bromdampf eine pomeranzengelbe, im Joddampf eine gelbbraune Farbe an. Chlorwasser färbt die Lösung des Narcotins gelbgrün, auf Zusatz von Ammoniak nimmt das Gemisch eine rothbraune Farbe an. Wird Narcotin in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Jod gekocht, so geht es in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, und Tarkoninmethyljodid: $C^{11}H^{9}NO^{3}.CH^{3}J$, bezüglich dessen Jodsubstitutions- oder Jodadditionsproducte über:

$$C^{22}H^{23}NO^{7} + 4J + H^{2}O = C^{10}H^{10}O^{5} + C^{11}H^{9}NO^{3}.CH^{3}J + 3HJ.$$

Wird es mit Wasser auf 250° C. erhitzt, so tritt unter Bildung von Trimethylamin tiefer greifende Zersetzung ein. Letztere Verbindung bildet sich auch, neben Methylamin und anderen, vielleicht der Pyridinreihe angehörenden Basen, beim Erhitzen des Alkaloids mit festem Kali- oder Natronhydrat. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge oder beim Erwärmen mit Barytwasser wird das Narcotin gelöst, indem es in die Salze der wenig beständigen Narcotinsäure übergeht.

Mit Säuren verbindet sich das Narcotin zu sauer reagirenden, meist nicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen. Die Narcotinsalze schwächerer Säuren werden durch viel Wasser, die der flüchtigen Säuren schon beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung von Narcotin zerlegt.

Eisenchlorid ruft in diesen Salzlösungen keine Blaufärbung hervor. Ammoniak, ätzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden das Narcotin aus seinen Salzlösungen als weisses, krystallinisches, in einem Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliches Pulver ab. Auch Natriumacetat*), Kaliumdichromat und Natriumphosphat scheiden aus Narcotinsalzlösungen freies Narcotin ab. Papaverin verhält sich ebenso.

Durch sein Verhalten gegen Jodalkyle kennzeichnet sich das Narcotin als eine tertiäre Base. Ueber die Constitution des Narcotins vergl. S. 1326.

Das Narcotin hat zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden. Im Vergleich mit den übrigen Opiumalkaloiden besitzt das Narcotin nur eine geringe Wirksamkeit.

Für den Nachweis des Narcotins in toxikologischen Fällen ist es bemerkenswerth, dass dasselbe schon aus saurer Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Benzol, Petroleumäther und Amylalkohol entziehen der sauren Lösung kein Narcotin. Bei einer Vergiftung mit Opium kann durch dieses Verhalten das Narcotin leicht von dem Morphin, Codeïn, Thebaïn und Narceïn getrennt werden (vergl. S. 1260). Papaverin wird von Chloroform zum Theil auch schon aus saurer Lösung aufgenommen. Von dem Morphin lässt sich das Narcotin leicht durch seine Löslichkeit in Aether und Benzol, sowie durch seine Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser (1 ccm Wasser, 2 Tropfen Essigsäure) trennen. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid und Kalium-Wismuthjodid durch besondere Empfindlichkeit aus (noch in einer Verdünnung von 1 : 5000). Zur Nachweisung des Alkaloids dient besonders sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Froehde'sches Reagens (s. oben).

Das Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^4$ oder $CH^2<^O_O>C^6H(O.CH^3)<^{COH}_{CH^2-CH^2-NH.CH^3}$, welches als Oxydations- und Spaltungsproduct des Narcotins auftritt (vergl. oben), wird am leichtesten durch Erwärmen von 1 Thl. Narcotin mit 2,8 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und 8 Thln. Wasser auf 49° C. erhalten. Scheiden sich beim Erkalten keine Flocken mehr aus, so ist die Lösung zu filtriren und das gebildete Cotarnin mit Kalilauge zu fällen. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in farblosen, sternförmig gruppirten, bei 132° C. schmelzenden Nadeln, welche sich schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht dagegen in Kalilauge lösen. Es ist eine einsäurige, schwach alkalisch reagirende, sehr bitter schmeckende, secundäre Base, welche mit Säuren leicht lösliche, gut krystallisirende Salze bildet. Von diesen Salzen ist das salzsaure: $C^{12}H^{15}NO^4, HCl + H^2O$, welches farblose oder blassgelbliche, feine Nadeln bildet, als „Stypticin" arzneilich empfohlen.

Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Cotarninoxim: $C^{12}H^{15}NO^3:N.OH$; farblose, bei 165 bis 168° C. schmelzende Prismen, die in Wasser unlöslich sind. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Cotarnin in Apophyllensäure: $C^8H^7NO^4$, verwandelt; gleichzeitig entsteht salpetersaures Methylamin, jedoch keine sogenannte Cotarninsäure: $C^{11}H^{12}O^6$. Die Apophyllensäure ist einbasisch. Sie bildet farblose Rhombenoctaëder oder kurze, bei 241 bis 242° C. schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240 bis 250° C. geht sie unter Abspaltung von Chlormethyl in Cincho-

*) Von den bekannteren Opiumalkaloiden werden durch Natriumacetat ausser Narcotin noch Papaverin und Narceïn als freie Basen gefällt, nicht dagegen Morphin, Codeïn und Thebaïn.

meronsäure: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (vergl. S. 1228), über. Beim Erhitzen mit CH^3J und KOH in methylalkoholischer Lösung geht letztere Säure wieder in Apophyllensäure über.

Durch Reduction mit Zink und Salzsäure geht das Cotarnin in Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, über (s. S. 1383). Letzteres wird durch oxydirend wirkende Agentien wieder in Cotarnin verwandelt. Wird Cotarnin mit CH^3J erwärmt, so wird neben jodwasserstoffsaurem Cotarnin Methylcotarninmethyljodid: $C^{12}H^{12}(CH^3)NO^3.CH^3J + H^2O$, in langen, gelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln gebildet. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt letzteres in Trimethylamin und Cotarnon: $C^{11}H^{10}O^4$:

$$[C^{12}H^{12}(CH^3)NO^3.CH^3J + H^2O] + NaOH = N(CH^3)^3 + C^{11}H^{10}O^4 + NaJ + H^2O.$$

Das Cotarnon: $C^{11}H^{10}O^4$ oder $CH^2<^{O}_{O}>C^6H(O.CH^3)<^{COH}_{CH=CH^2}$, bildet rautenförmige, bei 78° C. schmelzende Blättchen, die in Wasser unlöslich sind. Es verbindet sich mit Hydroxylamin. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Cotarnsäure: $C^8H^8O^3(CO.OH)^2$, welche farblose, bei 178° C., unter Zersetzung schmelzende Täfelchen bildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 160° C. geht die Cotarnsäure in Gallussäure: $C^6H^2(OH)^3—CO.OH$, über.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° C. wird das Cotarnin unter Abspaltung von Chlormethyl in das salzsaure Salz der Cotarnaminsäure: $C^{11}H^{11}NO^3$, HCl + H^2O, welches aus Wasser in weissen Nadeln krystallisirt, verwandelt. Durch Einwirkung von Brom auf Cotarnin und durch Erhitzen der hierbei entstehenden Bromadditions-, bezüglich Bromsubstitutionsproducte des Cotarnins für sich oder mit Wasser oder mit Salzsäure werden verschiedene, basische Eigenschaften besitzende Verbindungen gebildet, welche als Tarconin: $C^{11}H^9NO^3$, Nartin: $C^{20}H^{16}N^2O^6$, Cupronin: $C^{21}H^{18}N^4O^6$, Tarnin: $C^{10}H^9NO^3$, Cuprin: $C^{11}H^7NO^3$, Dibromapophyllin: $C^{14}H^{10}Br^4N^2O^4$, bezeichnet werden.

Die Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, welche neben Cotarnin, Meconin. Opiansäure und Apophyllensäure bei der Oxydation des Narcotins gebildet wird, entsteht auch bei der Oxydation von Narceïn, Berberin, Hydrastin und Corydalin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farblosen, monoklinen Prismen mit verschiedenem Krystallwassergehalt ($\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Mol. H^2O). Sie ist mässig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. Wasserfrei schmilzt sie bei 162° C. Durch Bleiacetat wird sie aus ihren Lösungen krystallinisch gefällt. Wird die Hemipinsäure $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 170° erhitzt oder sublimirt, so geht sie in Hemipinsäureanhydrid: $C^{10}H^8O^5$, welches nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 166° C. schmilzt, über. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure zerfällt sie in Protocatechusäure (siehe S. 1009), Methylchlorid und Kohlensäureanhydrid; bei dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (1 g Hemipinsäure, 2 ccm Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht, 7 ccm Wasser) auf 160 bis 170° C. entsteht neben den genannten Verbindungen noch Isovanillinsäure (s. S. 1009). Bei der Destillation mit Natronkalk wird Dimethylbrenzcatechin: $C^6H^4(OCH^3)^2$ (s. S. 938), und Kohlensäureanhydrid gebildet. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Hemipinsäure Protocatechusäure. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert sie Rufiopin (siehe S. 1056).

Meta-Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, welche bei der Oxydation von Papaverin und Laudanin mit Kaliumpermanganat entsteht, bildet farblose, bei

174 bis 175° C. schmelzende Krystalle, die sich mit 1 und 2 Mol. H^2O in Formen des rhombischen Systems abscheiden. Das durch wiederholte Sublimation gewonnene Anhydrid der Meta-Hemipinsäure schmilzt bei 175° C. Die Meta-Hemipinsäure ist in Wasser schwerer löslich, als die Hemipinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Protocatechusäure. Mit starker Jodwasserstoffsäure erhitzt, spaltet sie sich in CH^3J und Normetahemipinsäure: $C^6H^2(OH)^2(CO.OH)^2 + H^2O$, Dioxyphtalsäure; glänzende, bei 247,5° C. schmelzende, rhombische Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Normetahemipinsäure grün. Kurze Zeit mit starker Salpetersäure gekocht, geht die Meta-Hemipinsäure in Dinitro-Veratrol: $C^6H^2(NO^2)^2(O.CH^3)^2$, über; gelbe, bei 131,5° C. schmelzende Nadeln.

Isohemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, durch Oxydation der Isoopiansäure entstehend, bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Nadeln, die bei 245 bis 246° C. schmelzen.

Die Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, bildet farblose, feine, bei 144° C. schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei der Oxydation liefert sie Hemipinsäure, bei der Reduction mit Natriumamalgam oder mit Zink und Schwefelsäure Meconin, beim Erhitzen mit Natronlauge Meconin und Hemipinsäure. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird sie in Protocatechusäurealdehyd (s. S. 962), Kohlensäureanhydrid und Chlormethyl gespalten. Wird Opiansäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine intensive Rothfärbung von gebildetem Rufiopin (s. S. 1056). Salzsaures Hydroxylamin führt die Opiansäure beim Kochen in alkoholischer Lösung in das in feinen, bei 229° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Hemipinimid: $C^6H^2(O.CH^3)^2<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH$, über.

Isoopiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, welche in Beziehung zur Vanillinsäure steht, bildet feine, bei 210 bis 211° C. schmelzende Nadeln.

Das Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$ (Opianyl), ist in einer Menge von etwa 0,3 Proc. in dem Opium, in geringer Menge auch in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* enthalten. Es bildet sich neben Cotarnin beim längeren Kochen von Narcotin mit Wasser (siehe oben), sowie bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff oder von Natronlauge auf Opiansäure. Es bildet glänzende, farblose, bei 102,5° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und in Aether löslich sind. In Aetzalkalien löst es sich auf zu Salzen der im freien Zustand nicht bekannten Meconinsäure: $C^{10}H^{12}O^5$.

Pseudomeconin: $C^{10}H^{10}O^4$, wird beim Kochen mit Hemipinsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig erhalten. Farblose, bei 123 bis 124° C. schmelzende Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen Hemipinsäure, Meta-Hemipinsäure, Opiansäure und Meconin erläutern:

$$C^6H^2\left|\begin{array}{ll}CO.OH & (1)\\CO.OH & (2)\\O.CH^3 & (3)\\O.CH^3 & (4)\end{array}\right.\quad C^6H^2\left|\begin{array}{ll}CO.OH & (1)\\CO.OH & (2)\\O.CH^3 & (4)\\O.CH^3 & (5)\end{array}\right.\quad C^6H^2\left|\begin{array}{ll}COH & (1)\\CO.OH & (2)\\O.CH^3 & (3)\\O.CH^3 & (4)\end{array}\right.\quad C^6H^2\left|\begin{array}{ll}CH^2 \\ CO\end{array}\!>O\begin{array}{l}(1)\\(2)\end{array}\right.\\ \left.\begin{array}{ll}O.CH^3 & (3)\\O.CH^3 & (4)\end{array}\right.$$

Hemipinsäure — Meta-Hemipinsäure — Opiansäure — Meconin.

Narceïn: $C^{23}H^{27}NO^8 + 3H^2O$.

Das im Jahre 1832 von **Pelletier** entdeckte, dem Narcotin sehr nahestehende Narceïn findet sich in einer Menge von 0,1 bis 0,4 Proc. im Opium vor. Ob dasselbe auch in den reifen Kapseln des blausamigen Mohns vorkommt, ist zweifelhaft. Ueber die Darstellung dieses Alkaloids s. S. 1369.

Zur Darstellung von Narceïn aus Narcotin führt man letzteres zunächst in Narcotinmethylchlorid: $C^{22}H^{23}NO^7.CH^3Cl$, über, bringt dasselbe mit einer äquivalenten Menge von Natronlauge zusammen und leitet hierauf Wasserdampf in diese Lösung ein:

$$C^{22}H^{23}NO^7.CH^3Cl + NaOH = NaCl + C^{23}H^{27}NO^8.$$

Das beim Erkalten des Reactionsproducts ausgeschiedene Narceïn (früher als **Pseudonarceïn** bezeichnet) ist durch Umkrystallisation aus heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol zu reinigen.

Das Narceïn krystallisirt in langen, weissen, glänzenden, häufig zu Büscheln vereinigten oder verfilzten Nadeln von schwach bitterem, hinterher styptischem Geschmack. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Das aus Wasser krystallisirte Narceïn enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° C. entweichen. Das Narceïn schmilzt im lufttrocknen Zustand bei 165,2° C. Bei höherer Temperatur entwickelt es nach Häringslake riechende Dämpfe (Trimethylamin?); bei nicht zu langem und zu starkem Erhitzen giebt alsdann der Rückstand an Wasser eine Substanz ab, die sich mit Eisenchlorid schwarzblau färbt. In kaltem Wasser ist das Narceïn nur wenig (bei 13° C. 1 : 1285) löslich, leichter löst es sich in kochendem Wasser. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Wässeriges Ammoniak, Kalioder Natronlauge lösen es leichter auf als Wasser. Auch in kaltem Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Narceïn schwer löslich, leichter löslich aber in der Wärme. In Aether, Benzol und Petroleumäther ist es unlöslich. Die Lösungen des Narceïns sind optisch inactiv.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narceïn (noch 0,1 mg) mit graubrauner Farbe, die bei längerem Stehen (nach 24 Stunden), sogleich beim Erwärmen in Blutroth übergeht. Erwärmt man eine Spur Narceïn in einer Porcellanschale mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt, wenn die Säure hinreichend concentrirt geworden ist, eine schön violettrothe Färbung auf, die bei längerer Erhitzung in Kirschroth übergeht. Bringt man nach dem Erkalten in diese kirschrothe Flüssigkeit eine Spur Salpetersäure, so entstehen darin blauviolette Streifen (**Plugge**). **Froehde**'sches Reagens (s. S. 1261) ruft zunächst eine braungrüne, allmälig in Grün und endlich in Blutroth übergehende Färbung hervor; bei gelinder Erwärmung tritt rasch eine Rothfärbung ein. Erwärmt man etwas beträchtlichere Mengen von Narceïn gelinde mit concentrirterem **Froehde**'schen Reagens (auf 1 ccm Schwefelsäure 0,05 g Molybdat) bis zum Auftreten der Rothfärbung und lässt dann erkalten, so nimmt die Lösung allmälig vom Rand her eine intensiv blaue, sehr beständige Färbung an. **Erdmann**'s Reagens (s. S. 1261) und concentrirte Salpetersäure lösen das Narceïn mit gelber Farbe auf. Uebergiesst man das Narceïn in einem Uhrglas mit Chlorwasser und setzt alsdann unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tief rothe Färbung, welche durch einen Ueberschuss von Ammoniak, sowie auch beim Erwärmen nicht verschwindet. Jodwasser und Joddampf färben festes Narceïn, ähnlich der Stärke, intensiv blau. Kalium-Zinkjodid*) ruft

*) 10 Thle. ZnJ^2, 20 Thle. KJ und 70 Thle. Wasser.

noch in einer 1 : 1000 verdünnten Lösung des Alkaloids (bei 0,5 mg) eine Abscheidung von weissen, haarförmigen Krystallen hervor, welche nach einiger Zeit eine blaue Färbung annehmen. Die Blaufärbung tritt sofort ein, wenn man dem Kalium-Zinkjodid etwas Jodlösung zusetzt. Wird Narceïn eine Stunde lang mit concentrirter Salzsäure auf 100° C. erhitzt, so verliert es die Krystallisationsfähigkeit; die hierdurch entstehende Base $C^{23}H^{27}NO^8$ ist amorph und giebt amorphe Salze. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid findet eine Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus dem Narceïn und Bildung von krystallisirbarem Aponarceïn: $C^{23}H^{25}NO^7$, statt. Nascirender Wasserstoff entzieht dem Narceïn einen Theil seines Sauerstoffgehalts; durch Eisenchlorid oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird es unter Bildung von Hemipinsäure zersetzt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung entsteht nach Claus und Meixner Narceïnsäure: $C^{15}H^{15}NO^8 + 3H^2O$, welche glänzende, bei 184° C. schmelzende Kryställchen bildet. Ueber 184° C. zerfällt sie in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, und Dioxynaphtalindicarbonsäure: $C^{12}H^8O^6$, welche bei 162° C. schmilzt und ohne Zersetzung sublimirt. M. Freund konnte Narceïnsäure aus reinem Narceïn nicht erhalten. Beim Kochen mit Kalihydrat werden Ammoniak, Dimethylamin, Trimethylamin und andere Körper gebildet. Mit Kalihydrat geschmolzen, entsteht Protocatechusäure.

Durch das Verhalten gegen Alkyljodide kennzeichnet sich das Narceïn als eine tertiäre Base. Narceïnmethyljodid: $C^{23}H^{27}NO^8 . CH^3J$, wird durch ½stündiges Kochen mit Kalilauge von 30 Proc. in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, und Narceonsäure: $C^{21}H^{20}O^8$, gespalten. Letztere bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, kleine, platte, bei 203 bis 204° C. schmelzende Rhomboëder.

Da das Narceïn eine Carboxylgruppe enthält, liefert es sowohl mit Basen Salze, als auch mit Alkoholen ätherartige Verbindungen. Bringt man Narceïn mit Natronlauge von 33 Proc. zusammen und erwärmt auf 60 bis 70° C., so resultirt eine weisse, krystallinische Masse von Narceïnnatrium: $C^{23}H^{26}NaNO^8$. Presst man diese Masse zwischen Thonplatten, löst sie alsdann in Alkohol auf und fügt dieser Lösung vorsichtig Aether zu, so scheidet sich dieses Salz in weissen Prismen ab. CO^2 scheidet aus der wässerigen Lösung des Narceïnnatriums wieder Narceïn ab.

Als Antispasmin wird eine Doppelverbindung von Narceïnnatrium mit Natriumsalicylat: $C^{23}H^{26}NaO^8 + 3C^7H^5NaO^3$, arzneilich empfohlen. Zu deren Darstellung wird Narceïn in einer berechneten Menge Natronlauge gelöst und die Lösung mit Natriumsalicylat bei mässiger Wärme eingetrocknet. Weissliches, etwas hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver, welches etwa 50 Proc. Narceïn enthält.

Narceïnäther werden in Gestalt ihrer gut krystallisirenden Hydrochloride gebildet, wenn Narceïn in dem betreffenden Alkohol suspendirt und diese Mischung nach Zusatz von Salzsäure einige Stunden im Wasserbad erwärmt wird. Der salzsaure Narceïnäthyläther: $C^{23}H^{26}(C^2H^5)NO^8, HCl$, bildet farblose, bei 206 bis 207° C. schmelzende Krystalle.

Obschon das Narceïn nur eine sehr schwache Base ist, so verbindet es sich doch auch mit Säuren zu krystallisirbaren, jedoch nicht sehr beständigen Salzen. Das salzsaure Narceïn: $C^{23}H^{27}NO^8, HCl + 3H^2O$, scheidet sich aus einer Lösung von Narceïn in überschüssiger Salzsäure in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln aus. Durch Erwärmen mit viel Wasser erleidet das Salz eine Zersetzung. Das schwefelsaure Narceïn: $C^{23}H^{27}NO^8, H^2SO^4 + 11H^2O$, krystallisirt aus seiner concentrirten, viel freie Schwefelsäure ent-

haltenden Lösung in farblosen Prismen; aus verdünnten und weniger sauren Lösungen scheiden sich Verbindungen von anderer Zusammensetzung ($+ 2 H^2O$) aus. Kochendes Wasser zerlegt die Narceïnsulfate in Narceïn und Schwefelsäure.

Das Narceïn findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Für den Nachweis des Narceïns in toxikologischen Fällen ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe von Aether, Benzol und Petroleumäther weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung aufgenommen wird. Amylalkohol und Chloroform entziehen dieses Alkaloid nur zum Theil seiner sauren oder alkalischen Lösung. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium zeigen das Narceïn noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 an. Zur näheren Charakterisirung des Narceïns dient besonders sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Froehde'sches Reagens, Jodwasser und Kalium-Zinkjodid (s. oben).

Das Lanthopin: $C^{23}H^{25}NO^4$, bildet ein weisses, krystallinisches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, welches kaum in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist, sich aber ziemlich leicht in Chloroform löst. Es besitzt keinen Geschmack und ist indifferent gegen Lackmuspapier. Concentrirte Schwefelsäure löst das Lanthopin mit schwach violetter, beim Erhitzen in Dunkelbraun übergehender Farbe. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein dunkelrothes, sich allmälig mit orangerother Farbe auflösendes Harz.

Das Gnoscopin: $C^{34}H^{36}N^2O^{11}$ (?), nach T. und H. Smith's neueren Untersuchungen isomer mit Narcotin: $C^{22}H^{23}NO^7$, soll aus letzterem beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° C. entstehen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in dünnen, bei 228° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (1 : 1500) sind. In Kalilauge ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelblicher, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in ein beständiges Roth übergehender Farbe.

Tritopin: $C^{42}H^{54}N^2O^7$, krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, bei 182° C. schmelzenden Prismen, die leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol sind. Durch Ammoniak wird es aus seinen Salzlösungen gefällt, Natronlauge löst es, im Ueberschuss angewendet, wieder auf. Die Salze des Tritopins sind krystallisirbar; mit Ausnahme des Hydrojodids: $C^{42}H^{54}N^2O^7, 2 HJ + 4 H^2O$, lösen sie sich in Wasser leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure wird durch einen Tritopinkrystall zunächst nicht gefärbt, beim Zerdrücken desselben tritt allmälig eine Rosafärbung ein. Beim Erwärmen tritt zunächst eine smaragdgrüne, später eine indigblaue Färbung auf.

Xanthalin: $C^{37}H^{36}N^2O^9$ (?), wird von T. und H. Smith ein Opiumalkaloid benannt, welches eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chelerythrin (s. dort) zeigt. Es soll ein weisses, krystallinisches, bei 206° C. schmelzendes Pulver bilden, welches sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe löst. Die Salze des Xanthalins sind gelb gefärbt. Durch Reduction in saurer Lösung soll es in Hydroxanthalin: $C^{37}H^{38}N^2O^9$, übergehen; farblose, bei 137° C. schmelzende Krystalle, in concentrirter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe löslich.

Das Opianin, welches früher als ein eigenthümliches Alkaloid des Opiums angesehen wurde, ist identisch mit dem Narcotin. Das sogenannte Porphyroxin (Opin), welches als der rothfärbende Bestandtheil des Opiums betrachtet wurde, besteht aus einem Gemenge verschiedener Opiumalkaloide. Ob das Oxynarcotin, Metamorphin und das Deuteropin als eigenthümliche Basen des Opiums anzusehen sind, ist noch zweifelhaft.

Homonarceïn: $C^{24}H^{29}NO^8 + 3H^2O$, wird entsprechend dem Narceïn (siehe S. 1399) aus Narcotinäthylchlorid dargestellt. Farblose, gegen 173° C. schmelzende Nadeln.

Chelidoniumbasen.

Chelidonin, α-Homochelidonin, β-Homochelidonin, γ-Homochelidonin, Chelerythrin, Protopin (s. S. 1390).

Das Chelidonin: $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$, findet sich in der Wurzel von *Stylophoron diphyllum*, sowie neben Chelerythrin: $C^{21}H^{17}NO^4$, α-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^5$, β-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^5$, und Protopin: $C^{20}H^{17}NO^5$ (s. S. 1390), vermuthlich gebunden an Chelidonsäure (s. S. 661), in dem Kraut, den unreifen Samenkapseln und besonders in der Wurzel von *Chelidonium majus*. Zur beginnenden Blüthezeit ist der Gehalt an Alkaloiden am geringsten. Zur Darstellung desselben extrahirt man die Chelidoniumwurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt den Auszug mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag aus, presst ihn und löst ihn in schwefelsäurehaltigem Alkohol. Nach dem Abdestilliren des Alkohols fällt man abermals mit Ammoniak, entzieht alsdann dem bei gelinder Wärme getrockneten Niederschlag durch Aether das Chelerythrin, löst den Rückstand in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und scheidet das Chelidonin durch Zusatz von concentrirter Salzsäure als Chlorhydrat ab. Nach wiederholter Umkrystallisation wird letzteres Salz durch Ammoniak zerlegt und die freie Base endlich aus siedendem Weingeist oder aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol krystallisirt.

Das Chelidonin bildet farblose, glasglänzende, geruchlose, bitter schmeckende, alkalisch reagirende, monokline Tafeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches erst bei 120° C. vollständig entweicht. Es schmilzt bei 136° C.; mit den Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und in Aether schwer löslich. Die Salze des Chelidonins sind krystallisirbar. Das Hydrochlorid ist in Wasser schwer- (1 : 325 bei 18° C.), in starker Salzsäure unlöslich. Das Goldchloriddoppelsalz: $C^{20}H^{19}NO^5, HCl + AuCl^3$, krystallisirt aus Alkohol in charakteristischen, braunen, glänzenden Nadeln.

Das Chelidonin ist eine tertiäre Base. Durch Kaliumpermanganat wird dasselbe in saurer und in alkalischer Lösung vollständig, unter Bildung von CO^2, NH^3, Methylamin und Oxalsäure, zersetzt. Aehnlich verhält sich Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chelidonin zunächst mit gelber, dann mit bräunlicher, kirschrother und endlich violetter Farbe auf. Ist der Schwefelsäure zuvor eine Spur Salpetersäure zugesetzt, so färbt sich die Lösung grün. Vertheilt man Chelidonin in Zuckerlösung und setzt dann concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine rothviolette Färbung. Froehde'sches Reagens (s. S. 1261) löst das Chelidonin zunächst mit gelber Farbe, die jedoch bald in Grün und allmälig in Blaugrün übergeht. Vanadinschwefelsäure löst dasselbe mit hellgrüner, alsbald in Dunkelgrün und Blaugrün übergehender Farbe.

Methoxylgruppen: $O.CH^3$, sind in dem Chelidonin nicht enthalten.

Das Chelerythrin: $C^{21}H^{17}NO^4$ (Chelin, Pyrrhopin), ist neben Chelidonin in *Chelidonium majus* und in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten (s. oben). Ob dasselbe auch in der Wurzel von *Glaucium luteum*, von *Macleya cordata* und *Eschscholtzia californica* vorkommt, ist noch zweifelhaft. Das nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung (s. oben) verbleibende terpentinartige Rohchelerythrin wird in salzsäurehaltigem Wasser

gelöst, die Lösung nach dem Filtriren zur Trockne gebracht und der Rückstand nach dem Waschen mit Aether in wenig kaltem Wasser gelöst, wobei beigemengtes salzsaures Chelidonin zurückbleibt. Das aus letzterer Lösung durch Ammoniak gefällte Chelerythrin wird endlich nach dem Trocknen aus Essigäther umkrystallisirt. Ueber die Gewinnung des Chelerythrins aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*, in welcher es in viel grösserer Menge vorkommt, als in der von *Chelidonium majus*, siehe unten.

Das Chelerythrin bildet farblose, häufig zu Krusten gruppirte, bitter schmeckende, rhombische Krystalle, welche bei 203° C. schmelzen und 1 Mol. Krystallalkohol: $C^2H^5.OH$, enthalten. In nicht ganz reinem Zustand sind diese Krystalle rosa gefärbt. Im reinen Zustand ist das Chelerythrin, mit Ausnahme von Chloroform, in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösungen des Chelerythrins zeigen blaue Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die einen Stich ins Grünliche zeigt. Concentrirte Salpetersäure färbt sich zunächst gelb und alsdann braun. Froehde'sches Reagens ruft zunächst eine gelbe, dann olivengrüne und chlorophyllgrüne Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure färbt sich violettroth, bordeauxroth und schliesslich braunroth. Die Salze des Chelerythrins sind intensiv eigelb gefärbt. Auf Zusatz von Ammoniak verschwindet diese Färbung vollständig, indem sich ein rein weisser Niederschlag von freiem Chelerythrin ausscheidet. Das Chelerythrin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$.

α- und β-Homochelidonin sowie Protopin bleiben der Hauptmenge nach in dem ammoniakalischen Filtrat von der Darstellung des Chelidonins und Chelerythrins (s. oben) aus *Chelidonium majus*. Sie können daraus durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt und durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigäther, bezüglich die verschiedene Löslichkeit der Hydrochloride in Wasser getrennt werden.

α-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^5$ oder $C^{19}H^{15}(O.CH^3)^2NO^3$, bildet wohlausgebildete, durchsichtige, bei 182° C. schmelzende, rhombische Krystalle, die leicht löslich in Chloroform, mässig leicht löslich in Alkohol und in Essigäther, schwer löslich in Aether sind. In Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure ist die Base leicht löslich, in Salpetersäure schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das α-Homochelidonin ohne Färbung, concentrirte Salpetersäure mit gelber, Erdmann'sches Reagens mit röthlichgelber und Vanadinschwefelsäure (s. S. 1261) mit röthlichgelber Farbe. Froehde'sches Reagens löst es mit schmutzig braungrüner, allmälig gelbbrauner Farbe.

β-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^5$ oder $C^{19}H^{15}(O.CH^3)^2NO^3$, welches sich auch in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* findet, bildet farblose, nadelförmige, zu Warzen gruppirte, bei 155° C. schmelzende Krystalle, die sich in den Löslichkeitsverhältnissen ähnlich verhalten wie das α-Homochelidonin, jedoch in Essigäther viel leichter löslich sind als letzteres. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön violetter, concentrirte Salpetersäure mit gelber, Erdmann'sches Reagens mit gelber, dann violetter und schliesslich blauvioletter Farbe. Froehde'sches Reagens löst es zunächst mit gelber, dann violetter, grüner, blauer und schliesslich moosgrüner Farbe. Vanadinschwefelsäure verhält sich ähnlich wie das Froehde'sche Reagens.

Chelidoxanthin und Chelidysin sind zwei wenig charakterisirte, kaum einheitliche Alkaloide, die in dem Kraut von *Chelidonium majus* vorkommen sollen.

Sanguinarin: $C^{20}H^{15}NO^4 + H^2O$, ist neben Chelerythrin, β- und γ-Homochelidonin und Protopin in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*

enthalten. Auch in der Wurzel von *Chelidonium majus*, *Eschscholtzia californica* und *Macleya cordata* scheint Sanguinarin in kleiner Menge enthalten zu sein. Zur Darstellung des Sanguinarins etc. wird die gepulverte Sanguinariawurzel mit Essigsäure enthaltendem Alkohol erschöpft, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand unter Umrühren in heisses Wasser gegossen. Die von dem ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit wird hierauf mit Ammoniak im geringen Ueberschuss gefällt, der violett gefärbte Niederschlag (A) von der Mutterlauge (B) durch Coliren und Pressen möglichst getrennt, zur Reinigung wiederholt in verdünnter Essigsäure gelöst und von Neuem mit Ammoniak gefällt. Aus der Mutterlauge (B) lässt sich nach genügender Concentration durch Ausschütteln mit Chloroform β- und γ-Homochelidonin extrahiren, welche sich, nach dem Abdestilliren des Chloroforms, durch Umkrystallisiren aus Essigäther trennen lassen. γ-Homochelidonin scheidet sich in grossen farblosen Krystallen aus, während β-Homochelidonin, besonders aus den Mutterlaugen, in Nadeln auskrystallisirt.

Der gereinigte Niederschlag (A) wird nach dem Trocknen so oft mit Aether ausgekocht, als noch etwas von Belang in Lösung geht. Das Ungelöste enthält im Wesentlichen Sanguinarin und Protopin, welche durch Umkrystallisiren aus Essigäther und aus Aceton getrennt und gereinigt werden können. Die erzielten Aetherlösungen liefern nach dem Abdestilliren des Aethers einen braunen Rückstand, aus dem nach dem Extrahiren mit warmem Alkohol (C) eine weisse, krystallinische, im Wesentlichen aus Chelerythrin und Sanguinarin bestehende Masse resultirt. Letztere beiden Basen lassen sich durch oft wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Essigäther, woraus sich zuerst das Chelerythrin ausscheidet, trennen. Auch aus dem Alkoholauszug (C) lässt sich noch Sanguinarin, sowie auch Protopin, in beträchtlicher Menge gewinnen.

Das Sanguinarin bildet weisse, meist büschelig gruppirte, bei 213° C. schmelzende Nadeln. Es ist in Alkohol, Essigäther, Chloroform und Aceton etwas leichter löslich als das Chelerythrin. Die Lösungen des Sanguinarins zeigen eine blauviolette Fluorescenz. Das Sanguinarin ist durch die blutrothe Färbung seiner Salze ausgezeichnet, während es selbst ungefärbt ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel rothgelber, concentrirte Salpetersäure mit braungelber Farbe. Froehde'sches Reagens färbt sich carminroth, dann rothgelb und schliesslich schmutzig braun. Vanadinschwefelsäure nimmt zunächst eine dunkelgrüne Farbe an, die aber bald über Violett in Bordeauxroth und Braun übergeht. Das Sanguinarin enthält eine Methoxylgruppe: $(O.CH^3)$.

γ-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^5$, ist in seinem Verhalten dem β-Homochelidonin (s. oben) sehr ähnlich. Die grossen Krystalle, in denen es sich aus alkoholhaltigem Essigäther ausscheidet, verlieren jedoch bei 100° C. circa 11 Proc. (Essigäther) an Gewicht. Die getrocknete Base schmilzt dann bei 169° C. Das γ-Homochelidonin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$.

Puccin und Sanguinaria-Porphyroxin sind zwei wenig bekannte Alkaloide, die neben Sanguinarin in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten sein sollen.

Das Glaucin kommt in dem einjährigen Kraut von *Glaucium luteum* vor. Zu seiner Darstellung versetzt man den ausgepressten Saft des Krautes mit Bleiacetat, entfernt aus dem Filtrat den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, neutralisirt und fällt das Alkaloid durch Gerbsäure aus. Der Niederschlag wird alsdann mit Kalkhydrat und Alkohol digerirt, aus dem Filtrat

der gelöste Kalk durch Kohlensäure entfernt, die filtrirte Lösung verdunstet, der Rückstand mit wenig kaltem Wasser gewaschen und endlich aus kochendem Wasser krystallisirt. Das Glaucin bildet weisse, glänzende, bitter schmeckende, alkalisch reagirende, schon unter 100° C. schmelzende Schuppen, die sich im Sonnenlicht roth färben. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in kochendem; von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich blauviolett; auf Zusatz von Wasser entsteht eine pfirsichblüthrothe Lösung, in der Ammoniak einen indigblauen Niederschlag hervorruft. Concentrirte Salzsäure verhält sich ähnlich wie die Schwefelsäure.

Das Glaucopikrin soll in der Wurzel von *Glaucium luteum*, neben Chelerythrin, enthalten sein. Die Base wird gewonnen, indem man aus dem mit essigsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug der Wurzel zunächst das Chelerythrin durch Ammoniak fällt und sie alsdann aus dem mit Essigsäure neutralisirten Filtrat durch Gerbsäure abscheidet. Die Reinigung geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Glaucins. Das Glaucopikrin bildet, aus Aether umkrystallisirt, weisse, bitter schmeckende, alkalisch reagirende Körner, die sich in Wasser, besonders in kochendem, lösen; in Alkohol ist es leicht, in Aether schwer löslich. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich dunkel grasgrün.

Fumarin: $C^{21}H^{19}NO^{4}$ (?), ist in dem frischen Kraut von *Fumaria officinalis* enthalten und kann daraus in ähnlicher Weise wie das Corydalin aus Corydaliswurzel dargestellt werden. Es krystallisirt in farblosen, monoklinen Prismen, deren Lösung bitter schmeckt und alkalisch reagirt. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol von 90 Proc. (1:840) und in Aether (1:823), kaum in Petroleumäther. Das Fumarin schmilzt bei 189° C. Seine Salze sind meist krystallisirbar. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelvioletter, allmälig in Braungrün übergehender Farbe. Concentrirte Salpetersäure löst es ohne Färbung. Erdmann'sches Reagens löst es mit gelber, dann grüner und endlich violetter Farbe. Froehde'sches Reagens nimmt sofort eine violette, dann dunkelgrüne, Vanadinschwefelsäure sofort eine smaragdgrüne Färbung an.

Die Kenntniss des Glaucins, Glaucopikrins und Fumarins ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte. Vielleicht sind diese Basen mit dem einen oder anderen Alkaloid identisch, welches in den Corydalisknollen, in der Chelidonium- oder Sanguinariawurzel vorkommt.

Ein mit dem Fumarin identisches Alkaloid soll neben Chelerythrin (s. oben) und Bocconin (?) in der *Bocconia frutescens* vorkommen.

Corydalisbasen.

Corydalin, Bulbocapnin, Corycavin, Corybulbin, Corytuberin, Corydin.

Die Knollen von *Corydalis cava* enthalten die vorstehenden und vielleicht noch einige andere Alkaloide. Das Gleiche ist auch bei *Corydalis nobilis* und anscheinend auch bei anderen Corydalisarten der Fall.

Zur Darstellung der Corydalisbasen werden die gepulverten Knollen von *Corydalis cava* mit heissem Alkohol erschöpft, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und der filtrirte Rückstand (A), nach Uebersättigung mit Ammoniak, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Destillirt man hierauf den grössten Theil des Aethers ab, so scheiden sich beim Erkalten reichliche Mengen

von Krystallen aus, die zunächst im Wesentlichen aus Bulbocapnin, bei weiterem Verdunsten aus einem Gemisch von Corydalin und Bulbocapnin bestehen. Zur Trennung dieser Basen löst man dieselben in verdünnter Salzsäure und versetzt diese Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss. Hierdurch wird das Corydalin gefällt, während das Bulbocapnin in Lösung bleibt. Letzteres kann aus dieser Lösung durch Einleiten von CO^2 oder durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden. Beim weiteren Verdunsten obiger ätherischer Lösung scheidet sich dann ein Gemisch von Corydalin, Bulbocapnin und Corycavin ab, aus welchem das Bulbocapnin durch seine Löslichkeit in Natronlauge (siehe oben) entfernt, Corydalin und Corycavin, die hierin nicht löslich sind, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können.

Das Corybulbin lässt sich dem mit Aether erschöpften Extract (A), neben Bulbocapnin, durch Ausschütteln mit Chloroform entziehen. Aus diesem Gemisch lässt sich das Corybulbin leicht durch seine Schwerlöslichkeit in kochendem absolutem Alkohol isoliren. In dem mit Chloroform ausgeschüttelten Extract finden sich das Corytuberin, das amorphe Corydin und vielleicht noch andere Basen.

Von den verschiedenen Corydalisalkaloiden kommt das Corydalin und das Bulbocapnin in den Corydalisknollen in bei Weitem grösster Menge vor.

Das Corydalin: $C^{22}H^{27}NO^4$ oder $C^{18}H^{15}N(O.CH^3)^4$, krystallisirt aus Alkohol in flachen, farblosen, bei 134 bis 135° C. schmelzenden Prismen, welche leicht löslich in heissem Alkohol und in Chloroform sind. Am Licht und bei 100° C. nehmen die Krystalle eine gelbe Farbe an. Corydalin ist stark rechtsdrehend. Seine Salze sind im Allgemeinen gut krystallisirbar. Durch sein Verhalten gegen Jodalkyl kennzeichnet es sich als eine tertiäre Base. Wird das Corydalin mit alkoholischer Jodlösung auf 100° C. erhitzt, so geht es in das jodwasserstoffsaure Dehydrocorydalin: $C^{22}H^{23}NO^4, HJ + 2H^2O$, bezüglich dessen Perjodid über. Die Salze des Dehydrocorydalins zeigen durch ihre gelbe Farbe und durch ihre Reactionen eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Berberins. Auch mit Aceton, Chloroform und Wasserstoffpolysulfid verbindet sich das Dehydrocorydalin ebenso wie das Berberin (s. dort). Durch nascirenden Wasserstoff wird es (unter Rückbildung von Corydalin?) entfärbt.

Durch Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ geht das Corydalin in Hemipinsäure (s. S. 1397) und Corydalinsäure, nach Dobbie und Lauder $C^{19}H^{21}NO^{12}$, über. Die Corydalinsäure soll vierbasisch sein und vier Methoxylgruppen: $O.CH^3$, enthalten. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in langen, flachen, bei 175 bis 180° C. schmelzenden Prismen. Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure soll die Corydalinsäure die in langen, bei 200° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Corydalsäure: $C^9H^{10}O^8$, liefern, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst Corydalin ohne Färbung, concentrirte Salpetersäure mit gelber Farbe. Auch Erdmann'sches Reagens färbt sich zunächst gelb, nach 15 Minuten jedoch blassgrün. Froehde'sches Reagens nimmt zunächst eine gelbe, dann blassgrüne und nach 15 Minuten hellblaue Färbung an. Vanadinschwefelsäure löst das Corydalin zunächst mit gelber, dann mit schmutzig grüner Farbe.

Bulbocapnin: $C^{19}H^{19}NO^4$ oder $C^{18}H^{13}N(OH)^3(O.CH^3)$, bildet farblose, bei 199° C. schmelzende, rhombische Krystalle, die leicht in Chloroform und in Kalilauge, schwerer in Alkohol und in Aether löslich sind. Rechtsdrehend. Die Salze des Bulbocapnins sind gut krystallisirbar. Die alkoholische Lösung des Bulbocapnins färbt sich auf Zusatz von wenig Jodtinctur alsbald grün und

schwarz. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit oranger, bei 100° C. mit violetter Farbe. Concentrirte Salpetersäure färbt sich rothbraun; Erdmann'sches Reagens blau, bezüglich blauviolett; Froehde'sches Reagens dunkelblau; Vanadinschwefelsäure hellblau, bezüglich tief dunkelblau.

Corycavin: $C^{23}H^{23}NO^{6}$, scheidet sich in rhombischen, lichtempfindlichen, bei 216 bis 218° C. schmelzenden Tafeln aus, welche schwer löslich in Alkohol sind. Es liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches Nitrat. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schmutzig grüner, bald in Braun und schliesslich in Violett übergehender Farbe; bei 100° C. tritt sofort dunkelgrüne Färbung auf. Concentrirte Salpetersäure färbt sich roth; Erdmann'sches Reagens schmutzig grün; Froehde'sches Reagens dunkel grün; Vanadinschwefelsäure dunkel grün.

Corybulbin: $C^{21}H^{25}NO^{4}$ oder $C^{18}H^{16}NO(O.CH^{3})^{3}$, bildet weisse, nadelförmige, bei 238 bis 239° C. schmelzende Krystalle, die schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether, leicht löslich in Chloroform sind. Gegen Jodlösung verhält es sich ähnlich wie das Corydalin. Concentrirte Schwefelsäure wird durch Corybulbin nicht gefärbt. Concentrirte Salpetersäure und Erdmann'sches Reagens färben sich gelb; Froehde'sches Reagens roth, braun und schliesslich grün; Vanadinschwefelsäure braun und schliesslich grün.

Corytuberin: $C^{19}H^{25}NO^{4}$ oder $C^{17}H^{19}NO^{2}(O.CH^{3})^{2}$, bildet seideglänzende, über 200° C. schmelzende Nadeln, die sich in heissem Wasser, Alkohol und Natronlauge lösen, dagegen in Chloroform und Aether fast unlöslich sind.

Corydin ist eine amorphe, bisher wenig bekannte, bei 65 bis 75° C. schmelzende Base.

Carpaïn: $C^{14}H^{25}NO^{2}$, findet sich in kleiner Menge (0,07 bis 0,1 Proc.) in den Blättern von *Carica Papaya*. Zur Darstellung dieses als „Herzgift" wirkenden Alkaloids extrahirt man die gepulverten Blätter mit ammoniakhaltigem Alkohol, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab, vermischt den Rückstand mit viel heissem, angesäuertem Wasser, filtrirt das ausgeschiedene Harz etc. ab und dampft das Filtrat zur dünnen Syrupconsistenz ein. Nach Zusatz von Natronlauge wird alsdann das Carpaïn mit Aether ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Carpaïn bildet durchsichtige, farblose, stark glänzende, monokline Prismen, welche bei 119,5° C. schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol (1 : 5,5) und absolutem Alkohol (1 : 9). In Aether löst es sich im Verhältniss von 1 : 33, in Petroleumäther von 1 : 103. Die Lösungen des Carpaïns sind rechtsdrehend, zeigen alkalische Reaction und stark bitteren Geschmack. Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Pikrinsäure und Goldchlorid geben noch in sehr starker Verdünnung Fällungen. Concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure, Erdmann'sches Reagens und Vanadinschwefelsäure rufen keine Färbungen hervor. Die Salze des Carpaïns sind gut krystallisirbar. Das Carpaïn ist eine secundäre Base, wie aus seinem Verhalten gegen Jodalkyle und gegen salpetrige Säure (Bildung von Nitrosocarpaïn) hervorgeht.

Erythrophleïn ist ein wenig bekanntes, als „Herzgift" wirkendes Alkaloid, welches in der Rinde von *Erythrophleum guineense* (Sassyrinde) vorkommt. Dasselbe wird der Rinde mit salzsäurehaltigem Alkohol entzogen, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und dem filtrirten, mit Ammoniak alkalisch gemachten Rückstand das Alkaloid durch Ausschütteln mit Essigäther entzogen. Das Erythrophleïn ist eine amorphe Base, welche leicht löslich in

Alkohol und Essigäther, wenig löslich in Aether und Chloroform ist. Beim Kochen mit Säuren oder Aetzalkalien wird es in stickstofffreie Erythrophleïnsäure und in flüchtiges Manconin gespalten. Die Salze des Erythrophleïns sind amorph.

Das jetzt im Handel befindliche Erythrophleïn, dessen Hydrochlorid ein feines, hellgelbes Pulver bildet, scheint aus einer anderen Erythrophleumart dargestellt zu sein. Dasselbe zeigt reine Digitaliswirkung, während das frühere Erythrophleïn gleichzeitig Digitalis- und Picrotoxinwirkung besass.

Muavin wird ein dem Erythrophleïn ähnliches Alkaloid genannt, welches in der Rinde des in Mozambique heimischen Muavibaums enthalten ist. Das Muavin ist eine amorphe, syrupartige Masse, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Seine Salze konnten bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Chinabasen.

Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$ oder $C^{19}H^{20}N^2\begin{cases}O.CH^3\\OH\end{cases} + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 378.

(In 100 Theilen, C: 63,49; H: 6,35; N: 7,41; O: 8,47; H^2O: 14,28.)

Geschichtliches. Die ersten Chinarinden scheinen im Jahre 1639 nach Europa gelangt zu sein, nachdem zuvor die fiebertreibende Wirkung derselben durch die Gräfin Cinchon, die Gemahlin des damaligen Vicekönigs von Peru, erprobt worden war. Der wirksame Bestandtheil dieser Rinden, das Chinin, wurde im Verein mit dem Cinchonin erst im Jahre 1820 von Pelletier und Caventou isolirt, nachdem früher bereits Fourcroy (1792), Vauquelin (1809), Gomez (1811) und Pfaff (1814) bemüht gewesen waren, diese Aufgabe zu lösen. Die procentische Zusammensetzung des Chinins ermittelte Liebig im Jahre 1838; er nahm jedoch die Formel $C^{10}H^{12}NO$ an, die erst von Regnault (1838) in $C^{20}H^{24}N^2O^2$ umgeändert wurde. In neuerer Zeit sind das Chinin und die Chinabasen besonders von Hesse, Skraup, Königs, Comstock, Lippmann und Anderen untersucht worden.

Vorkommen. Das Chinin findet sich neben Cinchonin und anderen Basen in Gestalt von chinagerbsaurem und chinasaurem Salz besonders in der Rinde von *Cinchona Calisaya*, *C. officinalis*, *C. succirubra*, *C. lancifolia* und der in Java cultivirten *Calisaya Ledgeriana*. Auch die als *China cuprea* bezeichnete falsche Chinarinde enthält beträchtliche Mengen von Chinin. Der Gehalt der verschiedenen Rinden an Chinin ist ein sehr wechselnder; die alkaloidreichsten südamerikanischen Rinden pflegen selten mehr als 5 Proc., gewöhnlich nur 2 bis 3 Proc. davon zu enthalten, in der Rinde der javanischen *Calisaya Ledgeriana* ist dagegen zeitweilig ein Chiningehalt von 13 Proc. beobachtet worden. Es kommen sogar Chinarinden von normaler äusserer Beschaffenheit vor, welche ganz frei von Alkaloiden sind.

Darstellung. Zur Gewinnung des freien Chinins, *Chinium purum*, bedient man sich des genügend gereinigten Chininsulfats, welches gewöhnlich direct aus den Chinarinden dargestellt wird (s. dort). Zu diesem Zweck löst man dasselbe in der 30- bis 40fachen Menge Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure auf und versetzt die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss. Es scheidet sich hierdurch zunächst ein weisser, käsiger, amorpher Niederschlag von wasserfreiem Chinin aus, welcher jedoch nach kurzer Zeit sich in das krystallinische Hydrat $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$ verwandelt. Letzteres ist zu

sammeln, durch Waschen mit kaltem Wasser von Ammoniaksalz zu befreien und endlich im Dunkeln bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen.

Ueber die Ueberführung des Cupreïns in Chinin (s. dort).

Eigenschaften. Das auf vorstehende Weise dargestellte Chininhydrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$, bildet ein weisses, krystallinisches, an der Luft leicht verwitterndes, alkalisch reagirendes, bitter schmeckendes Pulver. Durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol oder durch langsames Abkühlen einer bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohr gesättigten Lösung von Chinin in starkem Salmiakgeist wird es in langen, zarten, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Aus einer kochend gesättigten, wässerigen Lösung, ebenso aus einer bis zur Krystallhaut eingedampften Lösung in Wasser scheidet sich beim Abkühlen wasserfreies Chinin ab. Auch aus der Lösung des Chininhydrats in starkem Alkohol, in Aether, in Benzol und in siedendem Petroleumäther scheidet sich die Base im wasserfreien Zustand ab. Ueberlässt man die Auflösung des Chininhydrats in heissem, verdünntem Alkohol bei 30° C. längere Zeit sich selbst, so scheidet sich das wasserfreie Chinin in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Ueber Schwefelsäure verliert das Chininhydrat 2 Mol. Wasser, das dritte Molecül Wasser entweicht erst beim allmäligen Erwärmen auf 100° C. Das Chininhydrat schmilzt bei 57° C., bei weiterem Erhitzen wird es wieder fest, um dann von Neuem bei 174,6° C., dem Schmelzpunkt des wasserfreien Chinins, sich zu verflüssigen. Ueber letztere Temperatur hinaus erhitzt, erleidet das Chinin eine Zersetzung, indem es unter Aufblähen allmälig eine schwammige, schwer verbrennliche Kohle abscheidet. Das Chininhydrat löst sich bei 15° C. in 1670 Thln., das wasserfreie Chinin in 1960 Thln. Wasser; an kochendem Wasser erfordert das Chinin etwa 900 Thle. zur Lösung. Durch Ammoniak wird die Löslichkeit des Chinins in Wasser erhöht, durch Kali- oder Natronhydrat dagegen vermindert. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist besonders die wasserfreie Base leicht löslich. 1 Thl. Chininhydrat bedarf bei 10° C. nur 1 Thl. Aether von 0,730 specif. Gewicht zur Lösung; 1 Thl. wasserfreier Base erfordert hierzu etwa 25 Thle. Aether von 0,720 specif. Gewicht, sowie 2 Thle. Chloroform. Benzol löst das Chinin in geringerer Menge (1:200 bei 15° C., 1:30 beim Sieden), sehr wenig löst es sich in Petroleumäther und in Glycerin (1:200). Die Auflösungen des Chinins lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, und zwar ist die Ablenkung je nach der Concentration der Lösung und je nach der Natur des Lösungsmittels eine verschieden starke. Die wässerige Lösung des Chinins erleidet im zerstreuten Tageslicht keine Veränderung, im Sonnenlicht dagegen trübt sie sich schon nach wenigen Stunden, nimmt gelbliche Farbe an und scheidet allmälig rothbraune, amorphe, in Alkohol und Aether unlösliche Flocken von sogenanntem Quiniretin ab.

Fügt man der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Chinins Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Weinsäure, Citronensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure zu, so nimmt dieselbe eine schön blaue Fluorescenz an. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Chininlösung zeigt letztere noch in einer Verdünnung von 1:100000. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure rufen keine Fluorescenz hervor, sie heben dieselbe sogar auf, wenn sie einer fluorescirenden Chininlösung zugesetzt werden. Auch Chlor-, Brom-, Fluor- und Jodmetalle (Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Quecksilbercyanid, Fluorwasserstoffsäure und Fluorammonium ausgenommen), sowie Ferricyankalium, Rhodankalium und Natriumthiosulfat heben die Fluorescenz angesäuerter Chininlösungen auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinin farblos oder mit blassgelblicher Farbe; rauchende Schwefelsäure führt dasselbe in die in Wasser leicht lösliche, amorphe Isochininsulfosäure: $C^{20}H^{23}N^2O^2.SO^3H$, und in die in kleinen, weissen Prismen krystallisirende Chininsulfosäure: $C^{20}H^{23}N^2O^2.SO^3H + H^2O$, welche in heissem Wasser und in Alkohol schwer löslich ist, über. In concentrirter Salpetersäure löst sich das Chinin ohne Färbung auf; wird es mit der 25- bis 30fachen Menge Salpetersäure von 1,185 specif. Gewicht so lange gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, so scheiden sich aus der bis zum dünnen Syrup eingedampften Flüssigkeit allmälig Krystalle von Cinchomeronsäure: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (28 Proc. vom angewendeten Chinin), aus (s. S. 1228). Beim Eintragen von Chinin in ein kalt gehaltenes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und starker Salpetersäure wird amorphes, in Wasser und Aether schwer lösliches, in Alkohol und in Säuren leicht lösliches Dinitrochinin: $C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^2 + H^2O$, gebildet. Unterwirft man das Chinin der Oxydation mittelst Chromsäure (10 Thle. Chininsulfat: $[C^{20}H^{24}N^2O^2]^2H^2SO^4 + 2H^2O$, 30 Thle. Schwefelsäure, 200 Thle. Wasser, 20 Thle. Chromsäureanhydrid), so wird neben anderen Producten Chininsäure: $C^{11}H^9NO^3$ oder $C^9H^5N\begin{cases}OCH^3\\CO.OH\end{cases}$ (Methyloxychinolincarbonsäure), in beträchtlicher Menge gebildet.

Die Chininsäure: $C^{11}H^9NO^3$, krystallisirt in langen, dünnen, schwach gelblichen, bei 280° C. schmelzenden Prismen, die sich sehr schwer in Wasser, leichter in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Alkohol, kaum in Aether und in Benzol lösen. Die alkoholische Lösung der Chininsäure besitzt intensiv blaue Fluorenscenz. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat geht die Chininsäure in α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (s. S. 1229), durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220 bis 230° C. unter Abspaltung von Chlormethyl in Xanthochinsäure: $C^{10}H^7NO^3$ oder $C^9H^5N\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (Oxychinolincarbonsäure), über. Letztere Verbindung bildet kleine, gelbe, oberhalb 300° C., unter Zersetzung in Para-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$, und CO^2, schmelzende Körner, deren Lösung keine Fluorescenz zeigt.

Wird das Chinin unter sorgfältiger Abkühlung mit Eis bei Gegenwart von Schwefelsäure derartig mittelst Kaliumpermanganat der Oxydation unterworfen, dass auf 1 Mol. des Alkaloids 4 Atome Sauerstoff zur Einwirkung gelangen, so wird dasselbe im Wesentlichen in Chitenin: $C^{19}H^{22}N^2O^4$, und Ameisensäure verwandelt:

$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + 4O = C^{19}H^{22}N^2O^4 + CH^2O^2.$$

5 g des bei 100° C. getrockneten Chininsulfats werden zu diesem Zweck in 12 ccm Schwefelsäure von 10 Proc. gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung tropfenweise mit einer Kaliumpermanganatlösung von 4 Proc. versetzt. Das gebildete Chitenin kann dem ausgeschiedenen Manganniederschlag durch Auskochen mit verdünntem Alkohol entzogen werden.

Das Chitenin: $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 4H^2O$, krystallisirt in wohl ausgebildeten, farblosen und geschmacklosen Prismen, welche ihr Krystallwasser erst bei 120° C. verlieren. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in absolutem Alkohol und in Aether nahezu unlöslich. Von Ammoniak oder Kalilauge enthaltendem Wasser wird es leicht gelöst. Die Lösung desselben reagirt neutral. Das Chitenin ist nur eine schwache Base. Die alkoholische und die schwefelsaure Lösung des Chitenins fluoresciren blau; dieselben sind linksdrehend. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die Thalleiochinreaction (s. unten). Mit dem

Chitenin scheint das sogenannte Dihydroxylchinin: $C^{20}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$ (?), welches bei grossen Chiningaben sich spurenweise im Harn findet, identisch zu sein.

Durch dreistündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht wird das Chitenin, unter Abspaltung von CH^3J, in Chitenol: $C^{18}H^{20}N^2O^4 + H^2O$, übergeführt; farblose Nadeln, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Säuren und Aetzalkalien sind. Die wässerige Lösung des salzsauren Chitenols wird durch wenig Eisenchlorid roth gefärbt. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es die Thalleiochinreaction (s. unten).

Wird das Chitenin mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt, so wird neben Chininsäure und Pyridintricarbonsäure (s. oben) Cincholoiponsäure: $C^8H^{13}NO^4 + H^2O$, gebildet. Letztere bildet farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, die wasserhaltig bei 126 bis 127° C., wasserfrei bei 225 bis 226° C. schmelzen. Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Cinchonicin und Chinicin liefern bei der Oxydation, neben anderen Producten, auch Cincholoiponsäure.

Bei der Einwirkung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat auf Chinin (1 g Sulfat, 8,5 bis 9,5 g Permanganat), besonders unter Anwendung von Wärme, wird dasselbe zu α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (s. S. 1229), Oxalsäure und anderen Säuren oxydirt. Wird das Chinin oder sein Sulfat mit Salzsäure von 1,125 specif. Gewicht auf 140° C. erhitzt, so wird unter Abspaltung von Chlormethyl: CH^3Cl, Apochinin: $C^{19}H^{22}N^2O^2 + 2H^2O$, gebildet. Letzteres bildet ein schwer zu krystallisirendes, gegen 160° C. zusammensinterndes Pulver, welches im reinen Zustand die Thalleiochinreaction (siehe unten) nicht liefert. Glatter wird das Apochinin gebildet, wenn freies Chinin mit der 12 fachen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,25 bis 1,35 specif. Gewicht 24 Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt wird. Gesättigte, rauchende Salzsäure liefert bei 140° C. amorphes Hydrochlorapochinin: $C^{19}H^{23}ClN^2O^2$, dessen salzsaures Salz in Nadeln krystallisirt. Letzteres giebt die Thalleiochinreaction (s. unten) nicht.

Lässt man 1 Thl. salzsaures Chinin mit 10 Thln. rauchender, bei —17° C. gesättigter Salzsäure mehrere Wochen in Berührung, so entsteht Hydrochlorchinin: $C^{20}H^{25}ClN^2O^2$, welches aus Aether in farblosen, bei 186 bis 187° C. schmelzenden Krystallen erhalten werden kann. Letztere geben die Thalleiochinreaction (s. unten). Beim Eintragen einer Lösung von 2 Thln. trocknen salzsauren Chinins in Chloroform zu 4 Thln. mit Chloroform übergossenem PCl^5 und darauf folgenden Erwärmen wird Chininchlorid: $C^{20}H^{23}ClN^2O$, gebildet. Farblose, bei 151° C. schmelzende Krystalle. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letztere Verbindung in Chinen: $C^{20}H^{22}N^2O$, über, welches farblose, bei 80 bis 81° C. schmelzende Krystalle bildet. Das Chinen giebt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung. Beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 140° C. geht es unter Abspaltung von Brommethyl: CH^3Br, und Ammoniak in Apochinen: $C^{19}H^{19}NO$, über. Letzteres ist schwer löslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, verdünnter Natronlauge und Salzsäure. Es schmilzt bei 246° C.

Wird das Chinen mit Phosphorsäure von 25 Proc. 8 bis 10 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt, so wird es in Para-Methoxylepidin: $C^{10}H^8(O.CH^3)N + H^2O$, welches in farblosen, bei 51° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, und in Merochinen: $C^9H^{15}NO^2$, gespalten. Letzteres krystallisirt in farblosen, bei 222° C. schmelzenden Nadeln und wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 240° C. in γ-Methyl-β-Aethylpyridin: $C^5H^3N(CH^3)(C^2H^5)$, verwandelt.

Durch Bromwasserstoffsäure lassen sich unter obigen Versuchsbedingungen entsprechende Bromderivate des Chinins darstellen.

Wird Chinin oder Chininhydrochlorid mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 bis 1,8 specif. Gewicht im Wasserbad erwärmt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber, krystallinischer, in Wasser und in Alkohol schwer löslicher Niederschlag von Hydrojodchininjodhydrat: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.3HJ$, aus. Kalter verdünnter Salmiakgeist führt dieses Salz in weisses, krystallinisches Hydrojodchinin: $C^{20}H^{25}JN^{2}O^{2}$, kochende alkoholische Kalilauge in ein Gemisch von Chinin, Pseudochinin und Nichin über.

Das Pseudochinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$ (Isochinin), bildet farblose, bei 190 bis 191° C. schmelzende Prismen, welche fast unlöslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol und in Aether, leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Linksdrehend. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es die Thalleiochinreaction (s. unten).

Das Nichin: $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2} + 2H^{2}O$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die sich am Licht allmälig gelb färben. Wasserfrei, schmilzt es bei 146° C. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es ziemlich leicht, jedoch etwas schwerer löslich als das Chinin. Linksdrehend. Die schwefelsaure Lösung des Nichins fluorescirt blau. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich wie das Chinin.

Durch trocknes Chlorgas wird das Chinin carminroth gefärbt und allmälig in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeführt. Wird Chlorgas zu Chinin geleitet, welches in Wasser suspendirt ist, so löst sich dasselbe zunächst mit hellrother, dann violetter und endlich dunkelrother Farbe auf, bei weiterer Chloreinwirkung scheidet sich alsdann eine röthliche, klebrige Masse ab. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Chinins oder eines seiner Salze etwa $^1/_5$ Vol. starken Chlorwassers und tropft alsdann sofort überschüssiges Ammoniak zu, so nimmt die Mischung eine intensiv smaragdgrüne Färbung an (noch in einer Verdünnung von 1:2500) — Thalleiochinreaction —. Neutralisirt man die grüne Lösung genau mit einer Säure, so nimmt sie eine blaue, bei Uebersättigung damit eine violette bis feuerrothe Färbung an. Das Thalleiochin bildet eine grüne, harzartige, in Alkohol und Chloroform lösliche, in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung von 10 g Chininsulfat in 1 Liter Wasser mit $^1/_8$ Liter gesättigter Chlorkalklösung, $^1/_{30}$ Liter Salzsäure und hierauf sofort mit $^1/_5$ Liter Ammoniak versetzt. Fügt man der mit Chlorwasser gemischten Chininlösung vor dem Zusatz von Ammoniak etwas Ferrocyankaliumlösung zu, so ruft Ammoniak eine dunkelrothe Färbung hervor. Die Thalleiochinreaction kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 0,02 g Kaliumchlorat mit vier Tropfen officineller Salzsäure gelinde erwärmt, dann der gelben Flüssigkeit 5 ccm Wasser und 0,01 g Chinin oder Chininsalz und endlich 1 ccm Ammoniak zufügt. Oder man fügt vorsichtig zu einem Gemisch von 0,01 g eines Chininsalzes und dem gleichen Volum Kaliumchlorat einen bis zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure und dann Ammoniak im Ueberschuss zu. Die Gegenwart grösserer Mengen von Antipyrin oder von Coffeïn hindern die Thalleiochinreaction.

Lässt man zu verdünnter Chinin- oder Chininsalzlösung ein wenig Bromdampf treten, schüttelt dann rasch um und fügt sofort Ammoniak oder Borax zu, so färbt sich die Flüssigkeit noch bis zu einer Verdünnung von 1:20000 schön blaugrün. Durch allzu viel oder zu wenig Bromdampf wird die Reaction

verhindert. Fügt man zu der mit etwas Bromwasser versetzten Chininsalzlösung etwas Quecksilbercyanidlösung und hierauf Calciumcarbonat, so tritt nach Eiolart noch in einer Verdünnung von 1 : 500 000 eine Rothfärbung ein. Aus nicht zu verdünnten Chinin- oder Chininsalzlösungen scheidet Bromwasser weisse Flocken von Bromchinin ab. Beim Zusammenreiben von Chinin mit Jod wird eine braune, amorphe Masse gebildet, welche Jodadditionsproducte des Chinins, Jodchinine, von wechselnder Zusammensetzung enthält.

Jodmethyl und Jodäthyl verbinden sich in ätherischer Lösung direct mit dem den Charakter einer tertiären Aminbase tragenden Chinin zu Chininmethyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2.CH^3J$, bezüglich Chininäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^2H^5J$, welche beide in farblosen Nadeln krystallisiren. Feuchtes Silberoxyd führt letztere Verbindungen in die entsprechenden Hydroxyde: $C^{20}H^{24}N^2O^2 . CH^3 . OH$ und $C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^2H^5 . OH$, über. Letztere sind nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Massen. Durch achtstündiges Erhitzen von Chinin mit Aetzkali und überschüssigem Aethyljodid wird es in Chinindiäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5J)^2 + 3H^2O$, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen, bei 115° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt, verwandelt.

Kalihydrat, ebenso Natronkalk zersetzen das Chinin unter Bildung von Chinolin (s. S. 1236) schon gegen 200° C. Letztere Verbindung entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen des Chinins mit Wasser auf 250° C. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Chinin eine grüne Schmelze. Wird das Chinin mit Glycerin auf 180° C. erhitzt, so geht es im Wesentlichen in das isomere Chinicin über.

Das Chinicin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, bildet eine gelbliche, amorphe, gegen 60° C. schmelzende Masse, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Seine Lösung in Chloroform dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Das Chinicin ist eine starke Base, deren Salze zum Theil krystallisirbar sind. Seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich dem Chinin ähnlich.

Anwendung. Das reine Chinin dient zur Darstellung einiger arzneilich angewendeter Salze dieser Base. Als solches findet es kaum eine arzneiliche Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Chinins ergiebt sich zunächst durch seine rein weisse Farbe, durch seine vollständige Löslichkeit in Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren, sowie durch die vollständige Verbrennlichkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech. Die Lösungen des Chinins seien ungefärbt. Beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure färbe es sich gar nicht oder doch nur blassgelblich: fremde Basen, Zucker etc. Mit Kalkmilch erhitzt, entwickele es keinen Geruch nach Ammoniak: Ammoniaksalze. Um die Abwesenheit anderer Chinabasen, wie Cinchonin, Chinidin etc., zu constatiren, neutralisire man die alkoholische Lösung des zu prüfenden Chinins genau mit verdünnter Schwefelsäure und untersuche das gebildete Chininsulfat wie unter *Chininum sulfuricum* angegeben ist. Der Wassergehalt übersteige 14,3 Proc. nicht.

Bestimmung des Chinins in den Chinarinden. Um sich zu überzeugen, ob eine Rinde überhaupt Chinaalkaloide enthält, erhitze man einige Splitter derselben vorsichtig in einem horizontal gehaltenen engen Reagensglas; bei Gegenwart von Chinabasen entwickeln sich carminrothe Dämpfe, die sich zu schön carminroth gefärbtem Theer verdichten (Grahe'sche Probe).

Um die Menge der in den Chinarinden enthaltenen Alkaloide, bezüglich den Chiningehalt derselben zu ermitteln, übergiesse man in einer trocknen, 200 ccm fassenden Flasche 12 g sehr fein gepulverter Rinde (einer Durchschnittsrinde entsprechend) nach C. C. Keller mit 90 g Aether und 30 g Chloroform und lasse das Gemisch unter zeitweiligem Umschütteln 5 bis 10 Minuten stehen. Hierauf füge man der Mischung 10 g Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. zu, lasse unter zeitweiligem Umschütteln 5 bis 6 Stunden stehen, setze alsdann noch 15 g Wasser zu, schüttele von Neuem tüchtig durch und giesse alsdann von der klaren Flüssigkeit 100 g, entsprechend 10 g der angewendeten Rinde, ab. Hierauf füge man diesem Auszug verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaction zu, entferne den Aether-Chloroform durch Abdestilliren oder Verdunsten, filtrire alsdann den erkalteten wässerigen Rückstand durch ein kleines Filter, wasche letzteres mit Wasser nach und versetze schliesslich die Flüssigkeit tropfenweise mit so viel verdünnter Kalilauge, als durch weiteren Zusatz noch eine Abscheidung von Alkaloiden bewirkt wird. Nach dem vollständigen Absetzen der ausgeschiedenen Chinabasen sammle man dieselben auf einem Filter und wasche sie mit wenig kaltem Wasser nach und nach soweit aus, bis die abfliessenden Tropfen Wasser, dem einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zugesetzt sind, nicht mehr röthen. Nach dem Abtropfen presse man alsdann die Alkaloide gelinde zwischen Fliesspapier und lasse sie soweit lufttrocken werden, dass sie ohne Verlust vollständig vom Filter abgelöst und auf ein genau gewogenes Uhrglas gebracht werden können, auf welchem man sie zunächst über Schwefelsäure, dann allmälig bei 100° C. bis zum constanten Gewicht trocknet. Gute Chinarinden liefern unter obigen Bedingungen mindestens 0,5 g oder 5 Proc. Alkaloide:

$$10 : 0{,}5 = 100 : x; \quad x = 5.$$

Die Bestimmung der Alkaloide kann in obigen 100 g Aetherauszug (= 10 g Rinde) auch in der Weise ausgeführt werden, dass man denselben in einem Scheidetrichter mit 50 g Wasser und 2 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) 10 Minuten lang tüchtig durchschüttelt. Hierauf lasse man, nach vollzogener Klärung, die saure Flüssigkeit, welche die gesammten Alkaloide enthält, abfliessen, erwärme sie, um den aufgelösten Aether zu verjagen, und bringe sie alsdann in den leeren Scheidetrichter zurück. Hierauf füge man 10 ccm Aether und 20 ccm Chloroform, sowie soviel Ammoniak zu, dass die Mischung stark alkalisch reagirt und schüttele sofort 5 Minuten lang tüchtig durch. Sollten einige Tropfen der wässerigen alkalischen Flüssigkeit, nach dem Ansäuren, mit Jod-Jodkaliumlösung noch eine Fällung geben, so ist das Ausschütteln, nachdem man die klare Aether-Chloroformlösung hat in ein tarirtes Kölbchen abfliessen lassen, mit 15 ccm desselben Gemisches zu wiederholen. Die vereinigten Aether-Chloroformauszüge sind alsdann durch Abdestilliren oder Verdunsten im Wasserbad von Aether-Chloroform zu befreien und ist der Rückstand schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewicht zu trocknen und, nach dem Erkalten im Exsiccator, zu wägen.

Kocht man die nach obigen Angaben ermittelten, zuvor gepulverten Alkaloide mit der 300fachen Menge Wasser, so scheiden sich bei chininreichen Rinden aus dem erkalteten Filtrat Flocken von Chinin aus, und liefert diese Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak eine intensive Thalleiochinreaction (s. oben).

Die auf die angegebene Weise zur Wägung gebrachten Chinaalkaloide bestehen im Wesentlichen aus einem Gemenge von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin. Um in demselben die Menge des Chinins annähernd zu ermitteln, schüttle man das Gemenge mit dem 10fachen Gewicht absoluten

Aethers, filtrire die Lösung des Chinins von dem ungelösten Cinchonin und Cinchonidin in ein leichtes, genau gewogenes, trocknes Kölbchen durch ein kleines, gut bedecktes Filter ab, wasche das Ungelöste und das Filter sorgfältig mit Aether nach, verdunste hierauf den Aether und wäge den aus Chinin, etwas Cinchonidin, sowie vielleicht geringen Mengen von Chinidin und von amorphen Basen bestehenden Rückstand, nachdem er bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet ist.

Soll der nach dem Verdunsten des Aether-Chloroforms verbleibende Alkaloidrückstand maassanalytisch bestimmt werden, so löse man ihn in 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure auf, filtrire nöthigenfalls diese Lösung durch ein kleines Filter, wasche letzteres sorgfältig mit Wasser nach und titrire den Säureüberschuss mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zurück. Als Indicator benutze man alkoholische Hämatoxylinlösung (1 : 100) oder frisch bereitete, alkoholische Campechenholztinctur (1 : 20) und titrire bis zur bleibenden blass rothvioletten Färbung. Durch Subtraction der hierbei gebrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge von 250 ergiebt sich die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{100}$ Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung der in 12 g Chinarinde enthaltenen Alkaloide verbraucht sind. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure = 0,00309 g Alkaloid (Chinin und Cinchonidin zu gleichen Theilen gerechnet).

Die von de Vry angegebene, ziemlich umständliche Methode der Bestimmung des Chinins als Herapathit (s. S. 1418) giebt nur dann genaue Resultate, wenn der Chiningehalt des Alkaloidgemisches über 30 Proc. beträgt. Einfache, für alle Fälle brauchbare Bestimmungsmethoden des Chinins in Gemischen von Chinabasen fehlen zur Zeit. Auch die Bestimmung des Chinins als Oxalat leidet an denselben Mängeln.

Zur Bestimmung des Chiningehalts in Chininpräparaten wechselnder Zusammensetzung mische man 1 bis 2 g davon innig mit der Hälfte frisch gelöschten Aetzkalks [$Ca(OH)^2$] und wenig Wasser, trockne alsdann die Masse bei mässiger Wärme aus und extrahire sie nach dem Zerreiben im Soxhlet'schen Extractionsapparat (vergl. S. 1285) mit Aether. Der nach dem Verdunsten oder Abdestilliren des Aetherauszugs verbleibende Rückstand (in einem dünnwandigen, genau gewogenen Glasschälchen oder Kölbchen) werde maassanalystisch bestimmt (vergl. oben) oder allmälig bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und endlich gewogen.

Um den Chiningehalt dispensirter Chininpulver zu ermitteln, löse man mehrere davon in wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf, mache alsdann die Lösung mit Natronlauge alkalisch, schüttle sie wiederholt mit Aether aus und verfahre mit dem Auszug, wie oben erörtert ist.

Das nach dem Verdunsten des Chloroforms oder Aethers zurückbleibende Chinin ist noch qualitativ auf seine Reinheit zu prüfen (vergl. S. 1413).

Soll im Chinawein oder in der Chinatinctur die Menge der darin gelösten Chinabasen annähernd ermittelt werden, so verdampfe man 100 g auf etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Volums, mache die Flüssigkeit alsdann mit Natronlauge alkalisch, schüttle hierauf wiederholt in einem Scheidetrichter mit Aether aus und verfahre mit dem Auszug, wie oben erörtert ist.

Zur Bestimmung des Chiningehalts im Chinaextract löse man 2 g davon in 20 g Wasser, mache diese Lösung mit Natronlauge alkalisch und schüttle sie, wie oben angegeben, wiederholt mit Aether aus.

Constitution des Chinins. Die zahlreichen Versuche, welche im Laufe der Zeit, besonders in dem letzten Jahrzehnt angestellt worden sind, um die Constitution des Chinins zu erforschen, bezüglich eine Darstellung des-

selben auf künstlichem Wege ausfindig zu machen, haben bisher zu keinen abschliessenden Resultaten geführt. Aus dem Verhalten bei der Oxydation, dem Verhalten gegen Salzsäure und gegen Acetylchlorid, bei dem Erhitzen mit Aetzalkalien, sowie aus dem Abbau des Chinens und Cinchens geht jedoch hervor, dass in dem Chininmolecül gleichzeitig ein Benzol- und ein Chinolinkern, sowie eine Hydroxylgruppe: OH, und eine Methoxylgruppe: $O.CH^3$, enthalten ist:

$C^{19}H^{21}(OH)N^2$	$C^{19}H^{20}(OH)(O.CH^3)N^2$
Cinchonin	Chinin.

Salze des Chinins.

Das Chinin verbindet sich mit ein und auch zwei Molecülen einbasischer Säuren zu wohl charakterisirten, meist gut krystallisirenden Salzen, so dass es sowohl als eine einsäurige als auch als eine zweisäurige Base angesehen werden kann. Gewöhnlich wird es jedoch als eine einsäurige Base aufgefasst, und werden in Folge dessen die Verbindungen aus 1 Mol. der Base mit 1 Mol. einer einbasischen Säure oder aus 2 Mol. der Base mit 1 Mol. einer zweibasischen Säure als neutrale, dagegen die Verbindungen aus 1 Mol. Base und 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure als saure bezeichnet, z. B.:

$C^{20}H^{24}N^2O^2$, HCl, neutrales salzsaures Chinin,
$C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl, saures salzsaures Chinin,
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4$, neutrales schwefelsaures Chinin,
$C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2SO^4, saures schwefelsaures Chinin.

Von den Sulfaten des Chinins ist, ausser den beiden vorstehenden, sogar noch ein drittes, ein übersaures: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $(H^2SO^4)^2$, bekannt. Die meisten der neutralen Chininsalze sind in Wasser schwer, die entsprechenden sauren Salze dagegen leicht löslich. Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure erhöht, in Folge der Bildung saurer Salze, die Löslichkeit der neutralen Verbindungen. Die Chininsalzlösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, besitzen intensiv bitteren Geschmack und zeigen zum Theil (vergl. S. 1409) stark blaue Fluorescenz. Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, ebenso die Alkalicarbonate und die Alkalibicarbonate scheiden aus den Lösungen der Chininsalze die freie Base in weissen, käsigen, allmälig krystallinisch werdenden Massen ab. Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und Wismuthjodid-Jodkalium rufen noch in sehr stark verdünnten Chininsalzlösungen Fällungen hervor.

Je nach der Natur der betreffenden Säuren und der Löslichkeit der davon sich ableitenden Salze ist die Darstellungsweise letzterer Verbindungen eine verschiedene. Die Mehrzahl derselben lässt sich durch directe Neutralisation der kalten, bezüglich erwärmten wässerigen Lösung der Säure durch gepulvertes Chinin oder durch eine alkoholische Lösung letzterer Base bereiten. Einige der in Wasser schwer löslichen Salze werden durch Wechselzersetzung von Chininsulfat oder Chininhydrochlorid (in schwach angesäuerter Lösung) mit den Alkalisalzen, einige der in Wasser leicht löslichen auch durch Umsetzung von Chininsulfat mit den Baryumsalzen der betreffenden Säuren dargestellt.

Chininsulfat: $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 8H^2O$.

Moleculargewicht: 890.

(In 100 Theilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 72,81; H^2SO^4: 11,01; H^2O: 16,18.)

Syn.: *Chininum sulfuricum*, neutrales Chininsulfat, Dichininsulfat.

Darstellung. Das Chininsulfat wird ausschliesslich in besonderen Fabriken, und zwar direct aus der Chinarinde gewonnen. Zu seiner Darstellung dienen besonders Rinden, die möglichst reich an Chinin, arm dagegen an Cinchonin und anderen Chinabasen sind. Da die Chinabasen in den Chinarinden in Gestalt von Salzen der Chinasäure und Chinagerbsäure, welche vermöge ihrer Schwerlöslichkeit durch Wasser nur unvollkommen ausgezogen werden, enthalten sind, so erschöpfte man früher das Rindenpulver durch wiederholte Extraction mit kaltem, durch verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Die auf diese Weise erhaltenen Auszüge wurden mit einander gemischt, mit Kalkmilch übersättigt und der aus den Chinabasen, den Calciumsalzen der Schwefelsäure, Chinagerbsäure, Chinasäure, Chinovasäure und aus anderen Stoffen bestehende Niederschlag nach dem Abwaschen und Auspressen langsam, aber vollständig getrocknet. Der vollkommen trockne Niederschlag wurde hierauf wiederholt mit starkem Alkohol ausgekocht und die geklärten Auszüge zur Abscheidung eines Theils des in Alkohol schwer löslichen Cinchonins an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen. Die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde sodann mit Schwefelsäure genau neutralisirt und durch Destillation von Alkohol befreit. Beim Erkalten schied sich der grösste Theil des in Wasser und in verdünntem Alkohol schwer löslichen Chininsulfats aus, während die leichter löslichen Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins, Chinamins etc. mit wenig Chininsulfat in den Mutterlaugen verblieben. Zur weiteren Reinigung wurde das ausgeschiedene Chininsulfat nach dem Abpressen in kochendem Wasser gelöst, diese Lösung mit etwas Thierkohle entfärbt und alsdann von Neuem der Krystallisation überlassen. Die gleiche Operation wurde mit den von Neuem sich ausscheidenden Krystallen noch ein- oder zweimal wiederholt. Aus den von den Krystallen des Chininsulfats getrennten Flüssigkeiten konnte durch Eindampfen der Rest desselben gewonnen und durch nochmaliges Zersetzen durch Natriumcarbonat, Auswaschen der abgeschiedenen freien Base, Wiederauflösen derselben in einer zur genauen Neutralisation ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und erneutes Krystallisirenlassen gereinigt werden.

Jetzt wird das Chininsulfat in der Weise gewonnen, dass man das feine Rindenpulver mit Calciumhydroxyd innig mischt und das trockne Gemisch mit heissem Alkohol in geeigneten Extractionsapparaten erschöpft. Von den erzielten Auszügen wird der Alkohol abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und mit Thierkohle heiss entfärbt. Aus den entfärbten Lösungen werden hierauf die Alkaloide durch Natronlauge gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen und Auspressen in verdünntem Alkohol heiss gelöst und die Lösung zur Abscheidung des schwer löslichen Cinchonins und Cinchonidins bei Seite gestellt. Aus der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit wird dann das Chininsulfat, wie oben erörtert ist, gewonnen.

In manchen Chininfabriken werden die Rohalkaloide auch durch heisse Extraction mit Paraffinöl oder mit Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers

oder der Schieferöle, welche besonders leicht das Chinin, dagegen wenig Cinchonin etc. aufnehmen, von Farbstoffen und harzartigen Beimengungen befreit, und der hierdurch erzielten Alkaloidlösung dann durch Schütteln mit verdünnter, heisser Schwefelsäure wieder entzogen. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wird hierauf mit Soda genau neutralisirt und das hierdurch ausgeschiedene Chininsulfat dann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, weiter gereinigt. Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin bleiben hierbei als Sulfate in den Mutterlaugen.

Eigenschaften. Das Chininsulfat bildet gewöhnlich weisse, lockere, etwas biegsame, seidenglänzende Nadeln, seltener gut ausgebildete Prismen des monoklinen Systems. Das Salz zeigt grosse Neigung zur Verwitterung, so dass es nur bei besonderer Sorgfalt gelingt, ein der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 8H^2O$ entsprechendes, 16,18 Proc. Wasser enthaltendes Sulfat zu erhalten. Der Wassergehalt des in den Handel gelangenden Chininsulfats beträgt gewöhnlich nur 15,3 Proc., entsprechend einem Salz der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 7\frac{1}{2}H^2O$, da ein geringer Theil desselben, wie durch das Mikroskop erkannt werden kann, bereits verwittert ist. In trockner Luft, sowie beim Aufbewahren über Schwefelsäure verliert das Chininsulfat 6 Mol. Krystallwasser, so dass ein Sulfat der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2H^2O$ zurückbleibt. Die gleiche Verbindung resultirt in weissen, nadelförmigen Krystallen, wenn das lufttrockne Chininsulfat aus siedendem, starkem Alkohol umkrystallisirt wird. Bei 100° C. verliert das Chininsulfat sein Krystallwasser vollständig, beim Liegen an der Luft nimmt jedoch das entwässerte Salz rasch wieder 4,6 Proc. Wasser auf, und geht hierdurch in die beständige Verbindung $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2H^2O$ über. Das wasserfreie Sulfat kann aus siedendem Chloroform umkrystallisirt werden. Bei 150° C. erleidet dasselbe noch keine Zersetzung; bei höherer Temperatur schmilzt es, färbt sich bei stärkerem Erhitzen roth und entwickelt endlich einen schön rothen Dampf. Im Sonnenlicht nimmt das Chininsulfat allmälig eine gelbe bis braune Farbe an.

1 Thl. des mit 8 Mol. Krystallwasser krystallisirten Salzes erfordert bei 15° C. gegen 800 Thle., bei 100° etwa 25 Thle. Wasser zur Lösung. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa im Verhältniss von 1 : 100, bei Siedehitze von 1 : 6. In alkoholfreiem Chloroform und Aether ist es bei 15° C. fast unlöslich; Glycerin löst etwa $\frac{1}{40}$ seines Gewichts an Chininsulfat. Die wässerige und die alkoholische Lösung des Salzes besitzen einen intensiv bitteren Geschmack; dieselben reagiren neutral, lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, zeigen jedoch keine Fluorescenz. Letztere wird indessen sofort hervorgerufen, wenn man der Lösung einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zufügt.

Fügt man allmälig unter Umrühren zu einer zum Kochen erhitzten Lösung von 8,1 Thln. Chininsulfat in 192 Thln. Essigsäure von 1,042 specif. Gewicht, 48 Thln. Alkohol von 0,837 specif. Gewicht und 0,9 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure 6 Thle. gesättigter alkoholischer Jodlösung (1 : 10), so scheidet die Mischung beim langsamen Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Jodchinin: $4C^{20}H^{24}N^2O^2, 3H^2SO^4, 2HJ, 4J + 3H^2O$ (Herapathit), ab. Die gleiche Verbindung resultirt in fast theoretischer Menge beim Auflösen des neutralen Chininsulfats in der zur Bildung des sauren Sulfats erforderlichen Menge Schwefelsäure, Erwärmen mit einer reichlichen Menge Alkohol bis zum Sieden, Versetzen der Lösung mit den berechneten Mengen wässeriger Jodwasserstoffsäure und alkoholischer Jodlösung und langsamen Erkaltenlassen des Ganzen. Der Herapathit bildet längliche, tafelförmige, rhombische Krystalle, welche im durchfallenden Licht blass olivengrün, im

reflectirten dagegen schön cantharidengrün, metallglänzend erscheinen. Der Herapathit polarisirt das Licht fünfmal stärker als der Turmalin. In kaltem Wasser sind diese Krystalle unlöslich; an kochendem Wasser erfordern sie 1000 Thle.; an kaltem Alkohol von 90 bis 91 Proc. 800 Thle.; an siedendem Alkohol 50 Thle.; an kalter Essigsäure von 1,042 specif. Gewicht 750 Thle; an kochender Essigsäure derselben Stärke 60 Thle. zur Lösung. Bei 100° C. nehmen sie in Folge der Abgabe des Krystallwassers eine braunrothe Farbe an, welche jedoch an feuchter Luft wieder in Grün übergeht. Ammoniak, Aetzalkalien, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wirken zersetzend auf diese Verbindung ein. Wegen seiner constanten Zusammensetzung, seiner Krystallisationsfähigkeit und seiner geringen Löslichkeit dient der Herapathit bisweilen zur quantitativen Bestimmung des Chinins.

Anwendung. Das Chininsulfat ist in Folge seiner stark fiebertreibenden Wirkung eines der wichtigsten Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chininsulfats ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die lockere, eigenartige Beschaffenheit und die vollständige Verbrennbarkeit bei anhaltendem Erhitzen auf dem Platinblech. In 30 Thln. kochenden Wassers löse es sich vollständig auf zu einer klaren, farblosen, neutral oder doch nur sehr schwach alkalisch reagirenden, nicht fluorescirenden Flüssigkeit. Lässt man diese Lösung erkalten und unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich nahezu die Gesammtmenge des gelösten Sulfats wieder aus. Verdunstet man daher das Filtrat der ausgeschiedenen Krystalle, so verbleibt nur ein sehr geringer Rückstand; Beimengungen von Mannit, Zucker etc. würden letzteren wesentlich vermehren. In 10 g eines Gemisches aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absoluten Alkohols löse sich 1 g Chininsulfat nach kurzem Erwärmen auf 40 bis 50° C. vollständig auf, und bleibe die erzielte Lösung auch nach dem Erkalten vollkommen klar: anorganische und organische Beimengungen, wie z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Calciumphosphat, Salicin, Zucker etc. —. Beim Durchfeuchten mit starker Salpetersäure oder mit concentrirter Schwefelsäure färbe es sich nicht: fremde Alkaloide, Salicin, Zucker etc. —. Bei 100° C. verliere das Chininsulfat im Maximum 16,2 Proc. an Gewicht; bei guten Handelssorten wird der Wassergehalt gewöhnlich 15 Proc. nicht wesentlich übersteigen. Die alkoholische oder wässerige Lösung des Chininsulfats erleide auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung keine Violettfärbung: Salicylsäure —.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Prüfung des Chininsulfats auf die Sulfate anderer Chinabasen, namentlich des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins und Hydrochinins, welche nicht selten in kleinerer oder grösserer Menge darin enthalten, bezüglich mit dem Chininsulfat zusammenkrystallisirt sind. Zur Erkennung derartiger Verunreinigungen sind verschiedene Prüfungsmethoden angegeben, von denen die von der *Pharm. germ. Ed. III.* acceptirte Kerner'sche vielleicht als die zweckentsprechendste zu bezeichnen ist. Letztere Prüfungsmethode gründet sich auf die geringe Löslichkeit des Chininsulfats in Wasser und die relativ leichte Löslichkeit desselben in Ammoniakflüssigkeit; die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins und Hydrochinins sind leichter in Wasser, schwerer dagegen in Ammoniakflüssigkeit löslich: Wasser von 15° C. löst Chininsulfat im Verhältniss von 1 : 800, Chinidinsulfat von 1 : 110, Cinchonidinsulfat von 1 : 98, Cinchoninsulfat von 1 : 54, Hydrochininsulfat von 1 : 280; 5 ccm der bei 15° C. gesättigten Lösung des Chininsulfats mischen sich klar mit 4 ccm 10procentigen Salmiakgeistes; Chinidinsulfat erfordert dagegen unter den gleichen Bedingungen 77 ccm, Cinchonidinsulfat 62,5 ccm, Cinchonin-

sulfat mehr als 1500 ccm 10procentigen Salmiakgeistes zur Erzielung einer klaren Mischung.

Zieht man daher das Chininsulfat des Handels mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser aus, so wird eine Flüssigkeit resultiren, die neben einer constanten Menge Chininsulfat besonders die leichter löslichen Sulfate der verunreinigenden Alkaloide enthält. Fügt man zu letzterer alsdann Salmiakgeist, so werden hierdurch die Basen gefällt, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels jedoch wieder gelöst, und zwar wird um so mehr davon erforderlich sein, je grösser die Menge der Verunreinigungen ist.

a) Nach Kerner und Weller übergiesse man 2 g des bei 40 bis 50° völlig verwitterten (zur Trennung von zusammenkrystallisirtem Chinin- und Cinchonidinsulfat) Chininsulfats in einem Reagensglas mit 20 ccm destillirten Wassers und stelle dasselbe unter häufigem, kräftigem Umschütteln in ein auf 60 bis 65° C. erwärmtes Wasserbad. Hierauf stelle man das Reagensglas in Wasser von 15° C., lasse unter häufigem Schütteln erkalten und dann noch zwei Stunden lang bei derselben Temperatur stehen. Man beachte, dass vor dem darauf folgenden Filtriren das Wasserbad die Temperatur von 15° C. möglichst genau zeige. Alsdann filtrire man durch ein trocknes, 7 cm im Durchmesser haltendes Filter aus schwedischem Filtrirpapier, bringe von dem Filtrat 5 ccm in ein trocknes Reagensglas und mische allmälig Ammoniak von 10 Proc., welches zuvor ebenfalls auf eine Temperatur von 15° C. gebracht ist, zu, bis das abgeschiedene Chinin wieder klar gelöst ist. Bei chemisch reinem Chininsulfat beträgt die hierzu erforderliche Ammoniakmenge 3,5 ccm. Gute Handelssorten werden nicht mehr als 4 ccm zur vollständigen Klärung der Mischung erfordern. Die zur Klärung erforderlichen 3,5 oder 4 ccm Ammoniak können auf einmal den 5 ccm Chininsulfatlösung zugesetzt werden.

b) Die Prüfungsmethode des Chininsulfats auf fremde Chinabasen von L. Schäfer beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der neutralen Oxalate des Chinins, Cinchonidins, Cinchonins etc. in Wasser: Chininoxalat löst sich bei 15° C. 1:1652, Cinchonidinoxalat 1:228, Cinchoninoxalat 1:100, Chinidinoxalat 1:151, Hydrochininoxalat 1:470. Wird daher ein käufliches Chininsulfat durch Kaliumoxalat in Oxalat verwandelt, so wird bei 15° C. um so mehr in Lösung bleiben, je mehr das zu prüfende Sulfat an Cinchonidin etc. enthält. Natronlauge wird daher in der bei 15° C. gesättigten, klaren Lösung dieser Oxalate eine um so stärkere Trübung hervorrufen, je mehr dieselbe von den Oxalaten des Cinchonidins etc. enthält, wogegen reines Chinin, in Folge der geringen Löslichkeit seines Oxalats, hierbei überhaupt keine Trübung erleidet.

Nach Schäfer wird zu obiger Prüfung 1 g krystallisirten Chininsulfats in ein kleines tarirtes Kölbchen gebracht und in 35 ccm destillirten Wassers in der Siedehitze gelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0,3 g neutralen Kaliumoxalats: $C^2K^2O^4 + H^2O$, in 5 ccm Wasser zugefügt und der Kolbeninhalt auf 41,3 g durch Zusatz von Wasser gebracht. Alsdann stellt man das Kölbchen, unter zeitweiligem Umschwenken, eine halbe Stunde lang in Wasser von 20° C., filtrirt nach Verlauf von einer halben Stunde durch ein Bäuschchen Glaswolle oder Asbest und fügt zu 10 ccm des Filtrats einen Tropfen Natronlauge. War das untersuchte Chininsulfat rein, so darf im Verlauf von einigen Minuten keine Trübung entstehen. 1 Proc. Cinchonidinsulfat kann hierbei kaum erkannt werden, bei $1^1/_2$ Proc. dagegen tritt sofort Trübung, bei grösseren Beimengungen tritt ein Niederschlag ein.

Bei der Prüfung anderer Chininsalze ist die Probe in der Weise zu modificiren, dass man die 1 g krystallisiren Chininsulfats äquivalenten Mengen

zur Untersuchung anwendet, also z. B. 0,9 g Chininhydrochlorid, 1,02 g Chininhydrobromid, 0,97 g Chininvalerianat.

c) Die Chininprüfungsmethode von de Vry beruht auf denselben Principien wie die von Schäfer, nur werden hierbei die Sulfate in Chromate übergeführt, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Oxalate: Chininchromat löst sich bei 15° C. in Wasser 1 : 2400, Chinidinchromat ist leicht löslich, Cinchonidinchromat 1 : 250, Hydrochininchromat 1 : 663.

Fig. 98.



2 g Chininsulfat oder die äquivalente Menge eines anderen Chininsalzes werden in 90 ccm kochenden Wassers gelöst und der klaren, heissen Lösung 0,55 g reinen Kaliumchromats: K^2CrO^4, zugefügt. Nachdem die Flüssigkeit unter zeitweiligem Umschwenken auf 15° C. abgekühlt ist, wird das ausgeschiedene Chininchromat auf einem Filter gesammelt und, nachdem die Mutterlauge durch Klopfen möglichst abgetropft ist, mit kleinen Mengen Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat wieder 90 ccm beträgt. Zu 10 ccm dieser Flüssigkeit fügt man dann einen Tropfen Natronlauge oder so viel, dass die Mischung gegen Phenolphtaleïnpapier deutlich alkalisch reagirt. Chininsulfat, welches weniger als 1 Proc. Nebenalkaloide enthält, wird hierbei eine klare Flüssigkeit liefern, die sich auch nicht trübt, wenn sie auf etwa 50° C. erwärmt wird. Ist der Gehalt an Nebenalkaloiden grösser als 1 Proc., so soll eine mehr oder minder starke Trübung eintreten.

Bei reinem Chininsulfat wird das directe Filtrat des gebildeten Chininchromats (ohne Nachwaschen desselben) durch Natronlauge unter obigen Bedingungen nicht getrübt.

d) Die von Hesse empfohlene, gegenwärtig jedoch kaum noch im Gebrauch befindliche Prüfungsmethode des Chininsulfats auf Sulfate anderer Chinabasen gründet sich darauf, dass 1. Chininsulfat von Wasser bei 50 bis 60° C. nur spärlich aufgenommen wird, die anderen Sulfate dagegen reichlich gelöst werden, und 2. dass, wenn die erkaltete Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit einer gewissen Menge Aether ausgeschüttelt wird, welche hinreicht, um das vorhandene Chinin zu lösen, diese Menge nicht ausreicht, um die übrigen, etwa beigemengten Chinabasen in Lösung überzuführen, sobald deren Quantität gewisse Grenzwerthe überschreitet. Zur Ausführung dieser Probe werden 0,5 g Chininsulfat in 10 ccm heissen Wassers von 50 bis 60° C., welche sich in einem Reagensglas befinden, eingetragen, die Masse einige Male tüchtig umgeschüttelt und das Glas alsdann zum Erkalten auf etwa 10 Minuten bei Seite gestellt. Nach nochmaligem Umschütteln filtrirt man von der Mischung genau 5 ccm durch ein kleines trocknes Filter in ein trocknes, 10 bis 11 mm im Lichten weites Probirrohr und fügt dann genau 1 ccm Aether von 0,7203 specif. Gewicht und ausserdem noch 5 Tropfen Salmiakgeist von 0,960 specif. Gewicht zu. Das derartig beschickte Probirrohr wird hierauf verkorkt, einige Male sanft geschüttelt und dann auf zwei Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit darf bei reinem Chininsulfat des Handels die auf der wässerigen Lösung schwimmende Aetherschicht mittelst der Lupe keine Krystalle erkennen lassen. Enthält das zu prüfende Chininsulfat mehr als 0,25 Proc. Cinchoninsulfat, 0,5 Proc. Chinidinsulfat und 1 Proc. Cinchonidinsulfat, so scheiden sich in der

Aetherschicht Krystalle aus, und zwar sprechen körnige Krystalle für die Anwesenheit von Cinchonidin, concentrisch gruppirte Nadeln für Cinchonin und Chinidin. Haben sich in der Aetherschicht auch nach 12 Stunden keine Krystalle ausgeschieden, so enthält das geprüfte Chininsulfat weniger als 1 Proc. Cinchonidinsulfat. Zur Ausführung der Hesse'schen Probe bedient man sich vortheilhaft eines sogenannten Chininometers (Fig. 96 a. v. S.), welches von *A* bis *B* genau 5 ccm, von *B* bis *C* 1 ccm fasst.

e) Die in früherer Zeit gebräuchliche Liebig'sche Chininprobe gestattet nur einen scharfen Nachweis von Cinchonin, wogegen Cinchonidin erst in einer Menge von 10 Proc., Chinidin von 5 Proc. angezeigt werden. Zur Ausführung dieser Probe übergiesst man in einem verschliessbaren Probirröhrchen 0,2 g des zu prüfenden Chininsulfats mit 5 g Aether von 0,725 bis 0,728 specif. Gewicht, 10 Tropfen Alkohol von 90 Proc. und 3 bis 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), schüttelt die Mischung tüchtig durch und fügt alsdann 20 Tropfen Salmiakgeist von 0,960 specif. Gewicht zu. Nach abermaligem starken Schütteln überlässt man den Inhalt des Röhrchens, gut verstopft, der Ruhe. Ist das geprüfte Chininsulfat frei von Cinchoninsulfat, so resultirt eine klare Lösung, anderenfalls scheidet sich das Cinchonin an der Berührungsfläche der wässerigen und ätherischen Schicht als eine weisse, pulverige Schicht aus.

Saures Chininsulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + 7H^2O$.

Moleculargewicht: 548.

(In 100 Theilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 59,12; H^2SO^4: 17,89; H^2O: 22,99.)

Chininum bisulfuricum, Chiniumbisulfat, Monochininsulfat.

Darstellung. Zur Darstellung des sauren Chininsulfats löse man 10 Thle. neutralen Chininsulfats bei 50 bis 60° in 50 Thln. Wasser unter Zusatz von 7 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und überlasse die Lösung über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur, vor Licht geschützt, zu trocknen.

Eigenschaften. Das saure Chininsulfat bildet farblose, wohl ausgebildete, glänzende, durchsichtige, rhombische Prismen von saurer Reaction und von bitterem Geschmack. Schon zwischen 20 und 30° C. verlieren die Krystalle in Folge oberflächlicher Verwitterung ihre Durchsichtigkeit. Bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure verliert das Salz nur 6 Mol. Krystallwasser; das 7. Mol. Wasser entweicht erst bei 100° C. Mit 11 Thln. Wasser und mit 32 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. liefert es eine stark blau fluorescirende Lösung. Wird die wässerige Lösung des Chininbisulfats längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so wird allmälig das gelöste Chininsalz unter Braunfärbung in Chinicinsalz (s. S. 1413) übergeführt. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt das Chininbisulfat bei 80° C., um nach Verdampfung des Wassers wieder fest zu werden und bei 135° C. dann von Neuem zu schmelzen. Bei letzterer Temperatur wird es in das isomere Chinicinbisulfat verwandelt. Löst man jene Schmelze in wenig Wasser und neutralisirt die Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich bei genügender Concentration neutrales Chinicinsulfat in Krystallen aus, welches durch Umkrystallisation aus siedendem Chloroform noch weiter gereinigt werden kann. Ueber 135° C. erhitzt, färbt sich das Chininbisulfat gelb, dann roth und stösst endlich unter Verkohlung schön rothe Dämpfe aus.

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Chininbisulfats mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten eine Gallerte aus, die zwischen Fliesspapier sich allmälig in kleine Prismen der Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2H^2SO^4 + 5H^2O$ verwandelt. Ueber die Ueberführung des Chininbisulfats in Herapathit siehe S. 1418.

Wird Chininsulfat in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak Isochinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, in weissen Flocken ab. Die Lösung dieses Isochininsulfats wird durch Seignettesalz nicht gefällt. Ueber die Beziehungen dieses Isochinins zu dem auf S. 1412 beschriebenen, ist nichts Näheres bekannt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des sauren Chininsulfats, welches beschränkte arzneiliche Anwendung findet, ergiebt sich zunächst durch das Aeussere und durch die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol (s. oben). Beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salpetersäure erleide es keine Färbung: fremde Basen etc. —. Zunächst bei 50 bis 60°, dann bei 100° C. getrocknet, verliere es nicht wesentlich mehr als 23 Proc. an Gewicht. Zur Prüfung auf andere Chinabasen neutralisire man die wässerige Lösung von 2 g des Präparats genau mit Ammoniak, verdunste zur Trockne und prüfe den Rückstand nach Kerner oder prüfe das Präparat direct nach Schäfer oder De Vry (s. S. 1419 u. f.).

Chininhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl + 2H^2O$.

Moleculargewicht: 396,5.

(In 100 Theilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 81,72; HCl: 9,20; H^2O: 9,08.)

Chininum hydrochloricum, neutrales salzsaures Chinin.

Darstellung. Das Chininhydrochlorid wird entweder durch Neutralisation von Chinin mit Salzsäure oder durch Wechselzersetzung von Chininsulfat mit Chlorbaryum erhalten. Zur Darstellung rührt man reines Chinin mit der 10- bis 12fachen Menge heissen Wassers an, fügt verdünnte Salzsäure bis zur genauen Neutralisation zu und stellt die filtrirte Lösung zur Krystallisation bei Seite, oder man löst 100 Thle. neutralen Chininsulfats unter Zusatz von etwas Salzsäure in der 15fachen Menge heissen Wassers, fügt eine heisse Lösung von 27,4 Thln. Chlorbaryum oder so viel von der Lösung letzteren Salzes zu, dass hierdurch noch eine Fällung von Baryumsulfat entsteht, und überlässt die heiss filtrirte, baryumfreie Lösung der Krystallisation.

Eigenschaften. Das Chininhydrochlorid bildet lange, weisse, häufig zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, bei gelinder Wärme aber verwittern. Bei 100° C. verliert das Salz seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser. Es löst sich bei 15° C. in 34 Thln. Wasser und in 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer neutral reagirenden, intensiv bitter schmeckenden, nicht fluorescirenden Flüssigkeit. Bei sehr starker Verdünnung mit Wasser macht sich eine schwache Fluorescenz derselben bemerkbar, die jedoch auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Bei Siedehitze wird von Wasser das gleiche Gewicht Chininhydrochlorid gelöst; auch in Chloroform ist das Salz, besonders im entwässerten Zustand, leicht löslich. Am Licht erleidet es leicht eine Braunfärbung. Mit Platinchlorid verbindet sich das Chininhydrochlorid zu einer dunkelgelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Doppelverbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl + PtCl^4 + H^2O$. Quecksilberchlorid scheidet aus der salzsäurehaltigen

alkoholischen Lösung des Chininhydrochlorids die körnig-krystallinische Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,HCl + HgCl^2$ aus, welche in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich ist. Chlorzink bildet unter den gleichen Bedingungen die schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,HCl + ZnCl^2 + 2\,H^2O$. Leitet man gasförmigen Chlorwasserstoff über Chinin, so resultirt ein saures, in Wasser leicht lösliches Hydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,HCl$. Dieses saure Chininhydrochlorid entsteht auch, wenn die Lösung des neutralen Salzes in Salzsäure bei gelinder Wärme verdunstet wird. Es scheidet sich dasselbe hierbei als weisse, concentrische Nadeln oder als gelatinöse Masse ab, die sich jedoch bei mässiger Wärme in feine Nadeln verwandelt. Im zerriebenen Zustand reflectirt es das Sonnenlicht mit blauer Farbe.

Anwendung. Das Chininhydrochlorid wird nach dem Chininsulfat arzneilich am meisten angewendet.

Prüfung. Die Reinheit des Chininhydrochlorids ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie die gänzliche Verbrennlichkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech. Bei 100° C. verliere es nicht mehr als 9 Proc. an Gewicht. Die wässerige Lösung (1 : 100) werde durch Chlorbaryum nur sehr wenig, durch verdünnte Schwefelsäure aber gar nicht getrübt: Baryumchlorid —. Zur Prüfung auf fremde Chinabasen bringe man 2 g Chininhydrochlorid in einen erwärmten Mörser, löse es in 20 ccm Wasser von 60° C., füge 1 g unverwitterten, zerriebenen Natriumsulfats zu und arbeite den entstehenden Krystallbrei mit dem Pistill tüchtig durch. Nach dem Erkalten stelle man den Mörser in Wasser von 15° C., filtrire, nachdem die Mischung eine halbe Stunde lang eine Temperatur von 15° C. zeigte, durch ein trocknes, 7 cm im Durchmesser haltendes, aus schwedischem Filtrirpapier gefertigtes Filter in ein trocknes Reagensglas und prüfe 5 ccm des Filtrats nach Kerner (s. S. 1420). Beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salpetersäure erleide das Salz keine Färbung.

Das Chininhydrochlorid hat wiederholt Veranlassung zu Verwechselungen mit salzsaurem Morphin gegeben. Die Anwesenheit von Morphin würde sich durch die Rothfärbung ergeben, welche beim Durchfeuchten des Salzes mit Salpetersäure eintreten würde. Auch das Verhalten des Salzes gegen Froehde'sches Reagens, gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure etc. (vergl. S. 1371) kann zum Nachweis des Morphins dienen.

Chininhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HBr + H^2O$, wird bereitet entweder durch Neutralisation von Chinin mit Bromwasserstoffsäure, entsprechend der Darstellung des Chininhydrochlorids (s. S. 1423), oder durch Eindampfen eines Gemischs von 100 Thln. Chininsulfat, 27 Thln. Bromkalium und 100 Thln. Wasser, Digeriren des Rückstands mit der drei- bis vierfachen Menge starken Alkohols und freiwilliges Verdunstenlassen der heiss filtrirten Lösung. Das Chininhydrobromid bildet farblose, glänzende, strahlig gruppirte Nadeln, die leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser (1 : 50) löslich sind. Durch Lösen dieses neutralen Hydrobromids oder von Chinin in überschüssiger Bromwasserstoffsäure wird ein saures Chininhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,HBr + 3\,H^2O$, gebildet, welches sich in weissen, glänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen abscheidet.

Chininhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HJ, durch genaue Neutralisation von Chinin mit Jodwasserstoffsäure, oder durch Versetzen einer heissen Lösung von Chininhydrochlorid mit Jodkalium darstellbar, bildet gewöhnlich eine harzartige, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und in Aether leicht lösliche

Masse. Zuweilen krystallisirt es auch in hellgelben Nadeln. Durch Auflösen von Chinin in überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung über Aetzkalk resultirt saures Chininhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2, 2\,HJ + 5\,H^2O$, welches in goldgelben Blättchen krystallisirt. Ueber die Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2, 3\,HJ$ s. S. 1412. Der durch Jod-Jodkalium in Chininsalzlösungen hervorgerufene kermesbraune Niederschlag entspricht nach der Umkrystallisation aus Alkohol der Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2J, HJ$. Durch überschüssige Jodtinctur wird letztere Verbindung in alkoholischer Lösung in das in rothbraunen Säulen krystallisirende Jodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2J^4, HJ$, verwandelt.

Chininhydrofluorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HF$, bildet zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Chininchlorat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HClO^3 + 2\,H^2O$, durch Wechselwirkung von Baryumchlorat und Chininsulfat erhalten, bildet fadenförmige, aus Alkohol leicht krystallisirende Krystalle.

Chininnitrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HNO^3 + H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in grossen, durchsichtigen Prismen ab, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Chininhypophosphit: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3PO^2$, wird bereitet durch Vermischen einer Lösung von 10 Thln. Chininsulfat in 100 Thln. heissen Alkohols mit einer Lösung von 2 Thln. Calciumhypophosphit in 20 Thln. Wasser, Filtriren der geklärten heissen Flüssigkeit und Eindampfen des Filtrats bei mässiger Wärme zur Krystallisation. Das Salz bildet eine lockere, weisse, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser (1 : 60) löslich ist.

Chininphosphat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3PO^4 + 8\,H^2O$, durch Wechselwirkung von Chininhydrochlorid (10 Thln.) mit Natriumphosphat (4,6 Thln.) und Umkrystallisiren des entstehenden Niederschlags aus kochendem Wasser darstellbar, krystallisirt in langen, weissen, bei 10° C. in 657 Thln. Wasser löslichen Nadeln. Durch Neutralisation von heisser verdünnter Phosphorsäure mit gepulvertem Chinin resultiren beim Erkalten der Lösung feine Nadeln eines Phosphats der Formel $3\,C^{20}H^{24}N^2O^2, 2\,H^3PO^4$, die bald mit $5\,H^2O$, bald mit $12\,H^2O$ krystallisiren.

Chininarsenit: $3\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3AsO^3 + 4\,H^2O$, kann nicht durch Sättigung von arseniger Säure mit Chinin dargestellt werden. Dasselbe wird erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Silberarsenit und Chininhydrochlorid bei Gegenwart von 70procentigem Alkohol. Diese Mischung ist behufs möglichst vollständiger Umsetzung längere Zeit am Rückflusskühler zu erhitzen. Beim freiwilligen Verdunsten der hierbei erzielten Lösung scheidet sich das Salz in langen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln aus, welche schwer in kaltem und auch in heissem Wasser (1 : 150), leicht in Alkohol, Chloroform und Aether löslich sind. Das *Chininum arsenicosum* des Handels ist häufig nur ein Gemenge von Arsenigsäureanhydrid und Chinin.

Chininarsenat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3AsO^4 + 8\,H^2O$, entsprechend dem Phosphat dargestellt, krystallisirt in langen, weissen Prismen, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Chininborat scheidet sich aus einer Lösung von Chinin in nicht überschüssiger, wässeriger Borsäurelösung in Krystallkörnern ab.

Chinincarbonat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2CO^3$, wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Chinin in Wasser fein suspendirt und Kohlensäureanhydrid bis zur

vollständigen Lösung in die Mischung einleitet. Aus letzterer, alkalisch reagirenden Lösung scheidet sich allmälig das Chinincarbonat in nadelförmigen, alkalisch reagirenden, in Alkohol leicht löslichen, wenig beständigen Krystallen aus. Beim Fällen von Chininsalzlösungen mit Alkalicarbonat scheidet sich nur reines Chinin ab.

Chininchromat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2CrO^4 + 2H^2O$, durch Fällen einer Chininsalzlösung mit Kaliumchromat und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem verdünnten Alkohol darstellbar, bildet gelbe, glänzende Nadeln, die sich in 2400 Thln. kalten und 160 Thln. siedenden Wassers lösen. Saures Chininchromat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2CrO^4 + 8H^2O$, soll beim Fällen einer Lösung von 8 Thln. Chininsulfat in 600 Thln. schwefelsäurehaltigen Wassers von 60° C. mit 1,4 Thln. Kaliumdichromat in orangegelben Nadeln resultiren.

Chininformiat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, CH^2O^2$, krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Chininacetat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^2H^4O^2$, durch Neutralisation von heisser verdünnter Essigsäure mit Chinin oder durch Fällung von Chininsulfatlösung mit Natriumacetat und Umkrystallisiren des entstandenen Niederschlags aus kochendem Wasser darstellbar, bildet lange, seidenglänzende, bei 100° C. Essigsäure verlierende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Saures Chininacetat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, 2C^2H^4O^2 + 3H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Chinin in überschüssiger Essigsäure in langen, glänzenden Nadeln aus.

Chininvalerianat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^5H^{10}O^2$.

Moleculargewicht: 426.

(In 100 Theilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 76,05; $C^5H^{10}O^2$: 23,95.)

Chininum valerianicum, Chininisovalerianat.

Darstellung. Zur Gewinnung des Chininvalerianats neutralisirt man eine wässerige Lösung reiner, officineller Valeriansäure mit einer alkoholischen Lösung von Chinin (1 : 20), und überlässt die klare Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure. Die allmälig sich ausscheidenden Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das Chininvalerianat bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach nach Baldriansäure riechende, tafelförmige Krystalle, welche bei 15° C. sich in 80 bis 90 Thln. Wasser und in 5 Thln. Alkohol lösen. Gegen 80° C. schmilzt es zu einer harzartigen Masse, die bei 100° C. bereits einen Theil ihres Valeriansäuregehalts verliert. Beim raschen Verdunsten seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz meist in öligen Tropfen aus. Die Valeriansäuren (Isopropylessigsäuren) verschiedenen Ursprungs liefern identische Chininvalerianate.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit dieses in beschränktem Maass arzneilich angewendeten Salzes ergiebt sich durch das Aeussere, die vollständige Löslichkeit in Alkohol und die Abwesenheit von Sulfaten und Hydrochloriden. Zur Prüfung auf fremde Chinabasen verfahre man wie beim Chininhydrochlorid.

Antipyrin-Chininvalerianat wird durch Lösen gleicher Theile Antipyrin und Chininvalerianat in Alkohol und Verdunsten dieser Lösung bei mässiger Wärme als ein weisses, krystallinisches Pulver gewonnen.

Neutrales Chininoxalat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, C^2H^2O^4 + 6H^2O$, durch Wechselwirkung von Chininsulfat- und Kaliumoxalatlösung darstellbar (siehe S. 1420), bildet lange, leicht verwitternde Prismen, die sich nach Hesse bei

10° C. in 898 Thln., nach Shimoyama bei 15° C. in 1652 Thln. Wasser lösen. Saures Chininoxalat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4 + H^2O$, durch Lösen des neutralen Oxalats in einer berechneten Menge Oxalsäurelösung darstellbar, bildet kleine, farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen.

Chininsuccinat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^4 + 8H^2O$, durch directe Neutralisation darstellbar, krystallisirt in langen, weissen, in kaltem Wasser schwer (bei 10° C. 1 : 910), in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslichen Prismen.

Chininlactat bildet farblose, seidenglänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das *Chininum ferro-lacticum* ist in einer ähnlichen Weise zu bereiten wie das *Chininum ferro-citricum.*

Chinintartrat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + 2H^2O$, scheidet sich als ein weisser, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, wenn man Chininsulfatlösung mit neutralem Kaliumtartrat zusammenbringt. Beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung gleicher Molecüle Chinin und Weinsäure scheidet sich saures Chinintartrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + H^2O$, in leicht löslichen Krystallen aus.

Chinincitrat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^6H^8O^7 + 7H^2O$, wird entweder durch Sättigung von Chininhydrat (75 Thln.) mit Citronensäure (21 Thln.) in kochender Lösung (1 : 60), oder durch Wechselzersetzung von Chininhydrochlorid mit Natriumcitrat, dessen Lösung mit Citronensäure angesäuert ist, erhalten. Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Salz bildet kleine, weisse, in Wasser schwer lösliche (bei 12° C. 1 : 806, bei 100° C. 1 : 45) Prismen. Löst man dasselbe in kochendem Wasser, dem etwas mehr als ein Aequivalent freier Citronensäure zugesetzt ist, so scheiden sich beim Abkühlen schwer lösliche (bei 17° C. 1 : 638, bei 100° C. 1 : 40) Prismen des Salzes $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^6H^8O^7$ aus. Durch Kochen genau berechneter Mengen von Chinin und Citronensäure mit der 60fachen Menge Wasser lässt sich auch die Verbindung $3C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2C^6H^8O^7$ darstellen, welche ebenfalls in Wasser schwer löslich (bei 17° C. 1 : 882, bei 100° C. 1 : 42) ist.

Eisenchinincitrat.
Chininum ferro-citricum.

Darstellung. 3 Thle. Eisenpulver werden mit einer Lösung von 6 Thln. Citronensäure in 500 Thln. Wasser 48 Stunden lang unter öfterem Umschwenken im Wasserbad digerirt (vergl. unten) und wird alsdann das gebildete Eisencitrat nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft. Nach dem Erkalten füge man letzterem 1 Thl. frisch gefällten Chinins (aus 1,3 g Sulfat darzustellen, s. S. 1408) zu, streiche, nachdem sich dasselbe vollständig gelöst hat, die Flüssigkeit auf Glas- oder Porcellanplatten und trockne das Präparat bei mässiger Wärme (40 bis 50° C.) vollständig aus (*Pharm. germ. Ed. II*).

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben dargestellte Präparat bildet glänzende, durchscheinende, rothbraune Blättchen von eisenartigem und zugleich bitterem Geschmack. In Wasser löst es sich in jedem Mengenverhältniss allmälig auf; in Alkohol ist es wenig löslich. Seiner Zusammensetzung nach ist das Eisenchinincitrat als ein basisches Citrat des Eisenoxyduloxyds und des Chinins mit einem Gehalt von etwa 10 Proc. Chinin zu betrachten. Durch Auflösen von Eisen in Citronensäurelösung wird zunächst schwer lösliches Eisenoxydulcitrat gebildet, welches erst, nachdem die Entwickelung von

Wasserstoff beendet ist, durch Sauerstoffaufnahme in leicht lösliches Eisenoxyduloxydcitrat übergeht. Um die Bildung letzterer Verbindung zu beschleunigen, löse man das Eisen in der Citronensäure in einem offenen Gefäss (Porcellanschale) auf und digerire nach beendeter Wasserstoffentwickelung die Mischung unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe angenommen hat.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Eisenchinincitrats ergiebt sich zunächst durch die Farbe und die vollkommene Löslichkeit in jeder Menge Wasser. Zur Bestimmung des Chiningehalts löse man 1 g in 3 bis 4 ccm Wasser, mache die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch und schüttle sie alsdann dreimal mit 10 ccm Aether aus. Nach dem Verdunsten des von der wässerigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters abgehobenen Aethers in einem kleinen, leichten Becherglas oder Kölbchen und Trocknen des Verdunstungsrückstands bei 100° C. liefere das Präparat 0,1 g Chinin, welches sich bei näherer Prüfung als frei von fremden Chininbasen erweise. Zu letzterem Zweck werde das aus einer grösseren Menge des Präparats in obiger Weise abgeschiedene Chinin in alkoholischer Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand nach Kerner (s. S. 1420) geprüft.

Der Gehalt an Fe^2O^3 des Eisenchinincitrats betrage annähernd 30 Proc. 1 g des Präparats liefere daher nach dem Durchfeuchten mit Salpetersäure, Eintrocknen und darauf folgendem Glühen etwa 0,3 g Fe^2O^3. Letzteres gebe an heisses Wasser nichts ab und bläue rothes Lackmuspapier nicht (Alkalisalz).

Das *Chininum ferro-citricum* werde gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Aethylschwefelsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^2H^5.HSO^4$, bereitet durch Wechselwirkung von äthylschwefelsaurem Baryum (38,5 Thln.) und saurem schwefelsaurem Chinin (100 Thln.) in alkoholicher Lösung und Verdunsten des Filtrats bei mässiger Wärme, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver.

Ferrocyanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$, erhält man als einen orangegelben, in Alkohol schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag, wenn alkoholische Lösungen von Chinin und von Ferrocyanwasserstoffsäure mit einander gemischt werden. Aus stark salzsaurer Lösung von Chininhydrochlorid wird durch concentrirte Ferrocyankaliumlösung ein grünlicher, amorpher Niederschlag: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^4Fe(CN)^6$, abgeschieden.

Ferricyanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3Fe(CN)^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$, scheidet sich in goldgelben Blättchen ab beim Vermischen concentrirter Lösungen von Ferricyankalium und Chininhydrochlorid. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; seine wässerige Lösung erleidet jedoch beim Eindampfen eine Zersetzung.

Rhodanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HCNS + H^2O$, durch Wechselwirkung von Rhodankalium und Chininhydrochlorid in heisser, wässeriger Lösung darstellbar, bildet farblose Prismen, die sich bei 20° C. in 562 Thln. Wasser lösen. Saures rhodanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, 2HCNS$, wird ähnlich wie das neutrale Salz, jedoch in saurer, mit verdünnter Schwefelsäure versetzter Lösung erhalten. Gelbe Nadeln oder Prismen.

Harnsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^5H^4N^4O^3$, wird beim Kochen von 1 Thl. Chinin mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Harnsäure und 50 Thln. Wasser als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten, welches schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in kochendem löslich ist.

Salzsaures Harnstoff-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HCl + $CO(NH^2)^2$, HCl + $5H^2O$ (*Chininum hydrochloricum carbamidatum*), wird erhalten, wenn man in die mässig erwärmte Lösung von 396,5 g Chininhydrochlorid in 250 Thln. Salzsäure von 1,07 specif. Gewicht 60 Thle. Harnstoff einträgt und die klare Flüssigkeit 24 Stunden lang an einen kühlen Ort stellt. Die sich ausscheidenden Krystalle sind zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach vorsichtigem Eindampfen eine weitere Krystallisation. Dieses Doppelsalz von Chinin- und Harnstoffhydrochlorid bildet farblose, vierseitige Prismen, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 70 bis 75° C. Das Salz enthält etwa 60 Proc. Chinin.

Chininbenzoat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^2$, durch Neutralisation von Benzoësäure mit Chinin in alkoholischer Lösung oder durch Wechselwirkung von Chininhydrochlorid- und Natriumbenzoatlösung dargestellt, krystallisirt in kleinen, weissen Prismen, die sich bei 10° C. in 373 Thln. Wasser lösen.

Chininsalicylat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^3$, wird durch Wechselzersetzung von Chininhydrochlorid (10 Thln.) und Natriumsalicylat (4,4 Thln.) als ein käsiger Niederschlag erhalten, der nach dem Abfiltriren, Abpressen und Auswaschen mit wenig Wasser durch Umkrystallisation aus Alkohol in concentrisch gruppirte Prismen verwandelt werden kann. Das Salz löst sich bei 16° C. in 225 Thln. Wasser, 20 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 120 Thln. Aether. Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn eine alkoholische Chininlösung mit einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure gesättigt und der Alkohol langsam verdunstet wird.

Chinintannat.

Chininum tannicum, gerbsaures Chinin.

Die Lösungen des Chinins und der Chininsalze werden durch wässerige Gerbsäurelösung noch in sehr starker Verdünnung gefällt. Je nach den Mengenverhältnissen, welche hierbei zur Anwendung gelangen, ist die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge eine sehr wechselnde. Treten Chininsulfat und Gerbsäure in wässeriger Lösung zu gleichen Molecülen in Wechselwirkung, so verbleibt ein Theil des Chinins in Lösung; wird die Gerbsäuremenge vermehrt, so resultiren tanninreichere Niederschläge, jedoch nicht im Verhältniss mit der mehr angewendeten Gerbsäure. Bei Anwendung von neutralem Chininsulfat ist die Fällung des Chinins eine vollständige, wenn auf 1 Mol. dieses Salzes etwas mehr als 3 Mol. Gerbsäure angewendet werden. Die Chinintannate haben um so weniger bitteren Geschmack, je reicher sie an Gerbsäure sind und umgekehrt. Zur Erzielung eines gleichmässigen Präparats ist es erforderlich, stets die gleichen Mengen von Gerbsäure und Chinin, und zwar immer unter denselben Bedingungen, zur Anwendung zu bringen.

Darstellung. Behufs Gewinnung des geschmacklosen Chinintannats (Rosznyay) der *Pharm. germ. Ed. III* löse man 40 g Chininsulfat in 1200 g Wasser mit Hülfe von möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure auf, füge dieser Lösung tropfenweise eine Auflösung von 80 g Tannin in 560 g Wasser und hierauf eine Lösung von 20 g Tannin in 320 g Wasser und 20 g Salmiakgeist von 10 Proc. unter Umrühren zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag werde hierauf nach 12stündigem Stehen gesammelt, mit 400 g Wasser ausgewaschen, gepresst und alsdann mit 200 g Wasser so lange erwärmt, bis eine

durchscheinende, gelbliche, harzartige Masse entstanden ist. Letztere werde zunächst bei 30 bis 40° C. und schliesslich bei 100° C. an einem dunklen Ort getrocknet.

Das Präparat werde gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift dargestellte Chinintannat ist ein gelblichweisses, amorphes, geruchloses Pulver von kaum bitterem und adstringirendem Geschmack. In Wasser und in verdünnten Säuren ist es namentlich in getrocknetem Zustand nur wenig löslich, etwas reichlicher in Alkohol. Das Salz enthält 30 bis 32 Proc. Chinin. Eine Verbindung der Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,C^{14}H^{10}O^9$ würde 33,4 Proc. Chinin enthalten.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), den sehr schwach bitteren Geschmack und die möglichst vollständige Abwesenheit von Chlor und Schwefelsäure (Prüfung eines mit salpetersäurehaltigem Wasser bereiteten Auszugs). Zur Bestimmung des Chiningehalts suspendire man 1 g des Chinintannats in 4 ccm Wasser, mache die Mischung mit Natronlauge stark alkalisch und schüttle dieselbe dreimal mit je 10 ccm Aether aus. Das beim Verdunsten dieser Auszüge zurückbleibende Alkaloid ist nach dem Trocknen bei 100° C. zu wägen; es betrage wenigstens 0,3 g. Um diesen oder den aus einer grösseren Menge des Präparats in derselben Weise gewonnenen Rückstand auf fremde Chinabasen zu prüfen, neutralisire man dessen alkoholische Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure, verdunste zur Trockne und prüfe das restirende Sulfat nach dem Verfahren von Kerner (s. S. 1420).

Chinasaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^{12}O^6 + 2\,H^2O$, durch Sättigung einer alkoholischen Chininlösung mit Chinasäure erhalten, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die bei 11° C. sich in 3,5 Thln. Wasser und in 8,9 Thln. Alkohol lösen.

Phenol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, C^6H^6O, durch Lösen einer äquivalenten Menge Phenol in einer heissen, alkoholischen Chininlösung darstellbar, scheidet sich sowohl aus Alkohol, als auch aus Wasser in zarten, nadelförmigen Krystallen aus, die bei 130° C. noch keine Zersetzung erleiden. Das Phenol-Chinin löst sich bei 16° C. in 400 Thln. Wasser und bei 13° C. in 80 Thln. Alkohol von 90 Proc. Bringt man in die heisse, wässerige Lösung des neutralen Chininsulfats eine äquivalente Menge Phenol, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung weisse, glänzende, prismatische Krystalle von Phenol-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2SO^4, $C^6H^6O + H^2O$, aus. Die gleiche Verbindung wird beim Auflösen von Chininsulfat in alkoholischer Carbolsäurelösung erhalten. Bei 15° C. löst sich das Salz in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. Alkohol von 80 Proc. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Wasser, jedoch kein Phenol. Mischt man zur heissen, wässerigen Lösung des neutralen salzsauren Chinins Phenollösung zu, so scheidet sich beim Erkalten Phenol-Chininhydrochlorid: $2(C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl)C^6H^6O + 2\,H^2O$, in weissen Prismen ab.

Wird in Chininbisulfatlösung eine äquivalente Menge Phenol gelöst, so scheidet sich zunächst eine ölige Masse aus, über der sich allmälig weisse Nadeln von Phenol-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O + 2\,H^2O$, bilden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser geht letztere Verbindung in Phenol-Chininsulfat über.

In entsprechender Weise lassen sich darstellen: Resorcin-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + \frac{1}{2}H^2O$ (weisse, warzenförmige Krystalle); Resorcin-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + \frac{1}{2}H^2O$ (farblose Nadeln); Hydrochinon-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$,

$H^2SO^4 + C^6H^6O^2$ (gelbe Nadeln); Hydrochinon-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^2$ (farblose Nadeln); Brenzcatechin-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + H^2O$ (farblose Nadeln); Pyrogallol-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^3 + H^2O$ (goldglänzende, derbe Prismen); Pyrogallol-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^3 + H^2O$ (gelbe Prismen); Orcin-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^7H^8O^2 + H^2O$ (farblose Nadeln). Thymol und Eugenol geben derartige Verbindungen nicht, wogegen sich von obigen Phenolen auch Verbindungen darstellen lassen, die dem Phenol-Chininhydrochlorid entsprechen.

Phenolsulfosaures Chinin, durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von phenolsulfosaurem Baryum (s. S. 926) und Chininsulfat darstellbar, ist eine gelblichweisse, harzartige, spröde, in der Wärme erweichende Masse, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist.

Chininpikrat scheidet sich als ein gelber, krystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag aus beim Vermischen von wässeriger Pikrinsäure- und Chininsalzlösung. In Alkohol ist es leicht löslich; beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich daraus in gelben Nadeln ab.

Anethol-Chinin: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, C^{10}H^{12}O + 2H^2O$, *Chininum anisatum*, scheidet sich beim Erkalten einer heissen, alkoholischen Lösung von 5 Thln. Chinin und 1 Thl. Anisöl in glasglänzenden, vierseitigen, rhombischen Doppelpyramiden ab. Die Verbindung riecht kaum nach Anisöl. In Wasser ist sie nur sehr wenig löslich, auch kalter Alkohol löst nur geringe Mengen davon auf; in siedendem Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Salzsäure löst das Anethol-Chinin unter Abscheidung von Anethol.

Eugenol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^{10}H^{12}O^2$ (nelkensaures Chinin), durch Lösen von Chinin und Nelkenöl in siedendem Alkohol darstellbar, bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die wenig in Wasser und in kaltem Alkohol, aber leicht in Aether löslich sind. Von Ammoniak und Kalilauge wird es nicht zersetzt.

Chloral-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^2HCl^3O$, ist eine amorphe, in Alkohol schwer lösliche Masse, die durch verdünnte Säuren in ihre Componenten zerlegt wird. Zur Darstellung wird die Lösung von 324 Thln. wasserfreien Chinins in Chloroform mit absolutem Aether und dann mit 147,5 Thln. wasserfreien Chlorals versetzt. Man erwärmt alsdann und wäscht die ausgeschiedene Verbindung mit Aether.

Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$.

Syn.: Conchinin, β-Chinin, β-Chinidin, krystallisirtes Chinioidin, Cinchotin, Chinotin, Pitayin. Diese mit dem Chinin isomere Base wurde im Jahre 1848 von van Heijningen aus dem Chinioidin abgeschieden, nachdem sie schon im Jahre 1833 von Henry und Delondre beobachtet, jedoch irrthümlicher Weise für Chininhydrat gehalten war. Mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigten sich besonders Pasteur, Hlasiwetz, Kerner und Hesse.

Das Chinidin findet sich in der Mehrzahl der zur Chininfabrikation verwendeten ächten Chinarinden, besonders in den Rinden von *Cinchona pitayensis*, *C. amygdalifolia* und einer auf Java unter dem Namen *C. Calisaya* cultivirten Cinchonaart.

Darstellung. Das Chinidin bleibt bei der Darstellung des Chininsulfats in den Mutterlaugen und geht, falls von seiner Gewinnung abgesehen wird, in das Chinioidin über. Das käufliche Chinioidin ist daher meist das geeignetste Material für die Darstellung dieses Alkaloids. Zu diesem Zweck extrahirt man nach Hesse das gepulverte Chinioidin wiederholt mit Aether, löst die von demselben aufgenommenen Alkaloide nach dem Abdestilliren des Aethers in verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt die filtrirte Flüssigkeit genau mit Ammoniak und fügt zur Abscheidung von Chinin und Cinchonidin so lange eine gesättigte Lösung von Seignettesalz zu, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Das Filtrat von diesem aus Chinin und Cinchonidintartrat bestehenden Niederschlag wird hierauf mit etwas Thierkohle entfärbt und mit Jodkaliumlösung versetzt. Die Ausfällung mit Jodkalium darf nicht in zu concentrirter Lösung vorgenommen werden, da sich anderenfalls harzartige Massen mit ausscheiden. Das nach längerem Stehen abgeschiedene pulverige jodwasserstoffsaure Chinidin wird gesammelt, abgepresst, mit Ammoniak zersetzt und die abgeschiedene Base in essigsaurer Lösung mit Thierkohle von Neuem entfärbt. Aus der auf diese Weise erzielten farblosen Lösung scheidet man alsdann das Chinidin abermals durch Ammoniak ab und krystallisirt es schliesslich aus siedendem Alkohol um.

In gleicher Weise lässt sich das Chinidin auch direct aus den Mutterlaugen der Chininsulfatfabrikation (s. S. 1417) gewinnen.

Eigenschaften. Das Chinidin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, vierseitigen monoklinen Prismen, welche 1 Mol. Alkohol (Krystallalkohol) enthalten. An der Luft werden diese Krystalle jedoch sehr bald undurchsichtig, indem sie einen Theil des Alkohols verlieren, der Rest des Alkohols entweicht dann erst bei 120° C., ohne dass Schmelzung eintritt. Aus Aether scheidet es sich in Rhomboëdern aus, aus siedendem Wasser in zarten Blättchen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Letztere Verbindung verwittert nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Das entwässerte Chinidin schmilzt bei 168° C. Das Chinidin löst sich bei 15° C. in 2000 Thln., bei 100° C. in 750 Thln. Wasser, ferner bei 20° C. in 26 Thln. Alkohol von 80 Proc. und in 22 Thln. Aether von 0,729 specif. Gewicht. In kochendem Alkohol (1 : 4) und in Chloroform ist es leicht löslich, dagegen wird es von Petroleumäther nur sehr wenig gelöst. Die Lösungen besitzen schwach alkalische Reaction, stark bitteren Geschmack und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird das Chinidin mit Schwefelsäure und anderen Oxysäuren im Ueberschuss versetzt, so zeigen die betreffenden Lösungen, besonders im verdünnten Zustand, stark blaue Fluorescenz. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält sich das Chinidin und seine Salze ebenso wie das Chinin. Auch in seinem Verhalten gegen Agentien ist es dem Chinin sehr ähnlich. Beim Erhitzen mit Glycerin auf 180° C. geht es in Chinicin (s. S. 1413) über; dieselbe Base wird gebildet, wenn das Chinidinbisulfat zum Schmelzen oder das neutrale Sulfat mit etwas Wasser und Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 120 bis 130° C. erhitzt wird. Durch Lösen des Chinidins in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure wird Isochinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, gebildet. Letzteres krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat*) und mit Chromsäure

*) In saurer Lösung entsteht hierbei zunächst Chitenidin: $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 2H^2O$, und Ameisensäure. Dasselbe bildet dünne, bei 246° C. unter Zersetzung schmelzende Blättchen, die ziemlich leicht in heissem Wasser löslich sind. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz; Chlorwasser und Ammoniak rufen eine grüne Färbung hervor, die auf Zusatz von Ferrocyankalium schwarzviolett wird.

liefert das Chinidin dieselben, bei der Einwirkung von starker Salzsäure sehr ähnliche Zersetzungsproducte wie das Chinin. Durch sein Verhalten gegen Jodmethyl und Jodäthyl charakterisirt es sich als eine tertiäre Aminbase. Wird das Chinidinäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^2H^5J$, 6 bis 8 Stunden lang mit Alkohol und Jodäthyl auf 100° C. erhitzt, so geht es in Chinidindiäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5J)^2 + 3H^2O$, über, welches in hellgelben, bei 134° C. schmelzenden Prismen krystallisirt.

Das Chinidin verbindet sich leicht mit Alkoholen, z. B. $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $CH^3 . OH$, $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^5 . OH$; diese Verbindungen verlieren den Alkohol erst bei 120° C., oder durch Behandlung mit Wasser.

Das Chinidin und noch mehr sein Sulfat finden wegen ihrer antifebrilen Wirkung beschränkte arzneiliche Anwendung.

Mit Säuren liefert das Chinidin zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, welche den entsprechenden Cinchoninsalzen in ihren Eigenschaften näher stehen als den Chininsalzen. Die Darstellung der Chinidinsalze entspricht derjenigen der Chinin- und Cinchoninsalze.

Neutrales Chinidinsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 2H^2O$, bildet lange, weisse, nicht verwitternde Prismen, die sich leicht in kochendem, etwas schwerer in kaltem Wasser (bei 15° C. 1 : 100) lösen. Von siedendem Alkohol und von Chloroform (bei 61 bis 62° C. 1 : 9, bei 15° C. 1 : 19,5) wird es leicht gelöst.

Um das Chinidinsulfat auf seine Reinheit (Abwesenheit von Cinchonin-, Cinchonidinsulfat etc.) zu prüfen, erwärme man 0,5 g des zu prüfenden Sulfats mit 10 ccm Wasser auf etwa 60° C., füge dann 0,5 g reinen Jodkaliums zu, rühre die Mischung einige Male um, lasse erkalten und filtrire nach etwa einer Stunde. War das Präparat rein, so bleibt das Filtrat auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak von 10 Proc. vollkommen klar; eine eintretende Trübung weist auf die Gegenwart von Cinchonin- und Cinchonidinsulfat hin. In 10 Thln. siedenden und in 20 Thln. kalten Chloroforms löse sich das zu prüfende Chinidinsulfat allmälig vollkommen klar auf; Chinin- und Cinchonidinsulfat bleiben ungelöst. Versetzt man ferner die wässerige, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Chinidinsulfats (1 : 20) mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und schüttelt hierauf das Gemisch mit einem gleichen Volum Aether, so resultire eine klare Lösung des ausgeschiedenen Alkaloids. Ein Gehalt an Cinchonin, sowie an grösseren Mengen von Cinchonidin würde sich durch eine weisse, pulverige Abscheidung an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten zu erkennen geben.

Saures Chinidinsulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 4H^2O$, krystallisirt in langen, farblosen Prismen, die sich bei 10° C. in 8,7 Thln. Wasser lösen. Mit Jod geht es mehrere, dem Herapathit ähnliche Verbindungen ein.

Chinidinhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl + H^2O$, bildet glänzende Prismen, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und kochendem Wasser, sowie in 62,5 Thln. Wasser von 10° C. lösen. Das saure Chinidinhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl + H^2O$, krystallisirt in kleinen Prismen, die schwer in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in Chloroform sind. Das Chinidinhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HBr, bildet körnige, in 200 Thln. Wasser lösliche Krystalle. Das Chinidinhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HJ, scheidet sich aus verdünnter Lösung in farblosen Prismen, aus concentrirterer als sandiges, krystallinisches Pulver ab, welches bei 15° C. in 1250 Thln. Wasser löslich ist. Jodwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,96 führt bei gewöhnlicher Temperatur das Chinidin in gelbe Tafeln von Chinidintrihydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$,

3 HJ, über. Chinidinnitrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HNO^3, krystallisirt in dicken, in 85 Thln. Wasser von 15° C. löslichen Prismen. Chinidinphosphat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^3PO^4, scheidet sich aus genau neutralisirter Lösung in kleinen Prismen ab, die bei 10° C. in 131 Thln. Wasser löslich sind. Chinidinchromat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2CrO^4 + 6\,H^2O$, krystallisirt in gelben, ziemlich leicht löslichen Tafeln. Chinidinoxalat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4 + H^2O$, bildet kleine, farblose Krystalle, die sich in 151 Thln. Wasser bei 15° C. lösen. Chinidintartrat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + H^2O$, löst sich bei 15° C. in 38,8 Thln. Wasser; saures Chinidintartrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + 3\,H^2O$, bei 10° C. in 400 Thln. Wasser. Beide Tartrate bilden glänzende, weisse Prismen. Chinidinsalicylat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^3$, krystallisirt aus kochendem Wasser in weissen Nadeln, die leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Chinidintannat ist ein amorphes, gelbliches, dem Chinintannat (s. S. 1429) ähnliches Pulver.

Chinidin-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3\,H^2O$, scheidet sich in farblosen Krystallen aus beim Vermischen, bezüglich Verdunsten der ätherischen Lösungen der Componenten.

Diconchinin: $C^{40}H^{46}N^4O^3$, scheint das Chinin und Chinidin in allen Chinarinden zu begleiten. Es ist eine amorphe Base, die auch nur amorphe Salze bildet. In schwefelsaurer Lösung fluorescirt es wie das Chinin und das Chinidin, auch giebt es ebenso wie diese Alkaloide mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Seine Lösungen sind rechtsdrehend.

Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$.

Moleculargewicht: 294.

(In 100 Theilen, C: 77,55; H: 7,48; N: 9,53; O: 5,44.)

Geschichtliches. Das Cinchonin wurde bereits im Jahre 1811 von Gomez im krystallisirten Zustand aus Chinarindenextract isolirt, jedoch erst von Pelletier und Caventou als eine organische Base erkannt.

Vorkommen. Das Cinchonin findet sich als ein steter Begleiter des Chinins in den echten, besonders in den braunen Chinarinden vor.

Darstellung. Diese Base wird gewöhnlich bei der Chininfabrikation in beträchtlichen Mengen als Nebenproduct gewonnen, und zwar scheidet sie sich, wenn sie reichlich in den verarbeiteten Rinden vorhanden ist, zum Theil schon aus dem heissen alkoholischen Auszug der Rohalkaloide in Krystallen aus. Die Hauptmenge derselben verbleibt jedoch stets als Sulfat in der Mutterlauge von der Darstellung des neutralen schwefelsauren Chinins (Chininsulfat löst sich bei 15° C. 1 : 800, Cinchoninsulfat 1 : 60 in Wasser auf). Um aus diesen Mutterlaugen reines Cinchonin zu gewinnen, scheidet man daraus zunächst das Cinchonidin durch Zusatz von concentrirten Seignettesalzlösungen als Tartrat ab, fällt dann in dem Filtrat davon die Basen durch Natronlauge aus, sammelt den harzartigen Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser aus und löst ihn in möglichst wenig kochendem Weingeist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Cinchonin in Krystallen aus, wogegen das leichter lösliche Chinidin in den Mutterlaugen verbleibt. Ist die Menge letzterer Base eine beträchtliche, so lohnt es sich der Mühe, dieselbe durch Jodkalium aus dem Filtrat des Cinchonidintartrats als Hydrojodid auszufällen und erst dann das in der Lauge noch verbleibende Cinchonin durch Natronlauge abzuscheiden. Um das Cinchonin noch weiter zu reinigen, wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit wenig Alkohol, neutralisirt hierauf die Base mit Schwefelsäure und reinigt das

gebildete Sulfat durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Wasser. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet man dann das Cinchonin durch Ammoniak von Neuem ab und krystallisirt es schliesslich aus heissem Alkohol um.

Eigenschaften. Das Cinchonin bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige Nadeln oder Prismen des monoklinen Systems, welche bei 220° C. anfangen sich zu verflüchtigen und gegen 250° C. unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Im Wasserstoff- oder Ammoniakgasstrom lässt es sich ohne Zersetzung zu langen Nadeln sublimiren. Es besitzt alkalische Reaction und stark bitteren Geschmack. 1 Thl. Cinchonin bedarf bei 20° C. zur Lösung 3670 Thle. Wasser, 125,7 Thle. Alkohol von 85 Proc., 100 Thle. Alkohol von 90 Proc., 371 Thle. Aether und 280 Thle. Chloroform. In Ammoniak und in Aetzlaugen, sowie in Petroleumäther ist es nahezu unlöslich. Siedendes Wasser löst nicht wesentlich mehr (1 : 2500) als kaltes. Die wässerige Lösung des Cinchonins zeigt keine Fluorescenz, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird. Die Auflösungen des Cinchonins und seiner Salze lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, die Stärke der Ablenkung ist bei gleichen Mengen des Alkaloids je nach der Natur des Lösungsmittels eine verschiedene. Durch Chlorwasser und Ammoniak erleiden die Cinchoninlösungen keine Grünfärbung; überhaupt ist bisher keine charakteristische Reaction dieses Alkaloids bekannt. Im trocknen und im feuchten Zustand, sowie in wässeriger Lösung ist das Cinchonin weit lichtbeständiger als das Chinin; sogar im Sonnenlicht erleidet es nur sehr langsam eine Braunfärbung. Durch Wärme wird das Cinchonin, namentlich bei Gegenwart von Glycerin (bei 180° C.), in das isomere, amorphe Cinchonicin (s. Cinchoninsulfat) verwandelt.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Cinchonin ohne Färbung. Rauchende Schwefelsäure führt es in amorphe Cinchoninsulfosäure: $C^{19}H^{21}N^{2}O \,.\, SO^{3}H$, über. Durch Auflösen des Cinchonins in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und 24stündiges Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nach Hesse das in Aether leicht lösliche Isocinchonin. Wird Cinchoninsulfat zwei Tage lang am Rückflusskühler mit 14 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) gekocht, so geht es nach Jungfleisch in vier Isomere des Cinchonins: $C^{19}H^{22}N^{2}O$, Cinchonibin, Cinchonifin, Cinchonigin, Cinchonilin, sowie in α- und β-Oxycinchonin: $C^{19}H^{22}N^{2}O^{2}$, über. Nach Hesse wird unter diesen Bedingungen neben wenig Apocinchonin: $C^{19}H^{22}N^{2}O$ (siehe unten) nur Isocinchonin (Cinchonigin) gebildet.

Das Isocinchonin: $C^{19}H^{22}N^{2}O$, welches auch beim Kochen von Hydrochlor- oder Hydrobromcinchonin (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge entsteht, bildet glasglänzende, bei 125° C. schmelzende Prismen, die leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Linksdrehend.

Beim Kochen mit starker Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht) zerfällt Cinchonin in γ-Chinolincarbonsäure oder Cinchoninsäure (s. S. 1241), β-, γ-Pyridindicarbonsäure, α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 1228 und 1229), Chinolsäure: $C^{9}H^{6}N^{2}O^{4}$, eine in Wasser äusserst leicht lösliche, stark reducirend wirkende Base: $C^{16}H^{18}N^{2}O^{5}$, deren Salze krystallisirbar sind, und andere Producte.

Kocht man Cinchonin mit der acht- bis zehnfachen Menge Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, so tritt nach einiger Zeit unter Entwickelung braunrother Dämpfe eine sehr stürmische Reaction ein, gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit eine dunkel orangegelbe Farbe an. Eine vollständige Zersetzung des angewendeten Cinchonins findet (bei $\frac{1}{2}$ kg) jedoch erst nach 70- bis 80stündigem Kochen statt, und zwar ist dieselbe daran zu erkennen, dass der in einer

Probe des Reactionsproducts durch Ammoniak entstehende Niederschlag sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig wieder löst. Dampft man alsdann die saure Flüssigkeit zum Syrup ein und löst letzteren in so viel Wasser, dass das Gewicht der Lösung zehnmal mehr beträgt als das des angewendeten Cinchonins, so scheidet sich beim längeren Stehen die Chinolsäure aus, während die übrigen, gleichzeitig gebildeten Säuren in der Mutterlauge verbleiben.

Die Chinolsäure: $C^9H^6N^2O^4$, bildet leichte, wollige, gelblichweisse, glanzlose Krystalle, welche fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Aetzkali oder Ammoniak färben sie intensiv carminroth. Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf 170° C. geht sie zum Theil in β-, γ-Pyridindicarbonsäure (s. S. 1228) über; die Hauptmenge erleidet hierbei eine tiefer greifende Zersetzung.

Wird Cinchonin in saurer Lösung vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt*) (auf 17 Thle. Cinchoninsulfat 19 Thle. Permanganat), so wird es im Wesentlichen in Ameisensäure und Cinchotenin: $C^{18}H^{20}N^2O^3$, zerlegt:

$$C^{19}H^{22}N^2O + 4O = CH^2O^2 + C^{18}H^{20}N^2O^3.$$

Bei Anwendung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat (auf 1 Thl. Cinchoninsulfat 9 Thle. Permanganat) wird das Cinchonin zu α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 1229) oxydirt.

Das Cinchotenin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$, bildet weisse, glänzende, bei 197 bis 198° C. schmelzende Nadeln oder Blätter, welche wenig in kaltem Wasser und in Alkohol, leicht in einem Gemisch von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol löslich sind. Auch in Säuren, verdünnten Aetzalkalien und in Barytwasser ist es leicht löslich. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Mit Platinchlorid und Goldchlorid liefert das Cinchotenin gut krystallisirende Doppelsalze. Wird das Sulfat des Cinchotenins auf 140 bis 150° C. erhitzt, so geht es in die entsprechende Verbindung des damit isomeren, amorphen Cinchotenicins über.

Durch Chromsäurelösung und verdünnte Schwefelsäure wird das Cinchonin in γ-Chinolinmonocarbonsäure oder Cinchoninsäure (s. S. 1241), Kohlensäure, Ameisensäure, Oxychinolin: $C^9H^6(OH)N + 3H^2O$, Kynurin (farblose Nadeln, die wasserfrei bei 201° C. schmelzen), Cincholoiponsäure: $C^8H^{13}NO^4$ (s. S. 1411), Cincholoipon: $C^9H^{17}NO^2$ (eine schwach linksdrehende Base, deren Salze krystallisirbar sind) und in andere Körper übergeführt. Wird es in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit gekocht, so wird es in Oxycinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O^2$, verwandelt. Bei mehrwöchentlichem Stehen von Cinchoninhydrochlorid mit der 10fachen Menge Salzsäure, die bei — 17° C. gesättigt ist, entsteht Hydrochlorcinchonin: $C^{19}H^{23}N^2OCl$. Letzteres bildet farblose, bei 212 bis 213° C. schmelzende Krystalle. Bromwasserstoffsäure erzeugt unter den gleichen Bedingungen das in Blättchen krystallisirende Hydrobromcinchonin: $C^{19}H^{23}N^2OBr$. Wird das Cinchonin mit der fünf-

*) Das bei der Oxydation des käuflichen Cinchonins auftretende Cinchotin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Hydrocinchonin), ist kein Umwandlungsproduct des Cinchonins, sondern eine in der Handelswaare präexistirende, gegen Kaliumpermanganat sehr beständige Chinabase. Das Cinchotin bildet kleine, glänzende, alkalisch reagirende, bei 267 bis 268° C. schmelzende Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur in 1360 Thln. Wasser, 534 Thln. Aether und 90 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich sind. Die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Salze des Cinchotins sind gut krystallisirbar; sie ähneln den Cinchoninsalzen.

fachen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht im Wasserbad erwärmt, so scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag von Cinchonintrihydrojodid: $C^{19}H^{22}N^2O, 3HJ$, aus. Beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Salzsäure von 1,125 specif. Gewicht auf 150° C. geht das Cinchonin in Apocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$, über, welches aus Alkohol in farblosen, bei 209° C. schmelzenden Prismen krystallisirt. Phosphorpentachlorid erzeugt das in rhombischen, bei 72° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Cinchoninchlorid: $C^{19}H^{21}N^2Cl$. Beim längeren Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letztere Verbindung in eine neue Base, das Cinchen: $C^{19}H^{20}N^2$, über, die in farblosen, bei 123 bis 125° C. schmelzenden, rhombischen Blättchen krystallisirt. Brom führt das Cinchen in α-Cinchenbromid: $C^{19}H^{20}N^2Br^2$ (Schmelzp. 115° C.), und in β-Cinchenbromid: $C^{19}H^{20}N^2Br^2$ (Schmelzp. 133 bis 134° C.), über. Durch Erhitzen von Cinchen mit concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 220° C. wird Apocinchen: $C^{19}H^{19}NO$, gebildet, farblose, bei 210° C. schmelzende, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtige Krystalle. Durch Brom wird das Apocinchen in Bromapocinchen: $C^{19}H^{18}BrNO$ (Schmelzp. 186 bis 188° C.), durch schmelzendes Kalihydrat in Oxyapocinchen: $C^{19}H^{19}NO^2$ (Schmelzp. 267° C.), verwandelt.

Durch Oxydation und weiteren Abbau lässt sich das Cinchen in γ-Chinolinphenol: $\begin{matrix} C^9H^6N \\ | \\ C^6H^4.OH \end{matrix}$, verwandeln; farblose, bei 208° C. schmelzende Krystalle. Das Cinchonin und auch das Chinin dürften somit als Abkömmlinge des γ-Phenylchinolins: $C^9H^6(C^6H^5)N$ (s. S. 1251) anzusehen sein.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf die wässerige concentrirte und erwärmte Lösung des Cinchoninhydrochlorids scheidet sich das Chlorhydrat des Cinchonindichlorids: $C^{19}H^{22}Cl^2N^2O$, als schweres Krystallpulver aus. Brom erzeugt unter den gleichen Bedingungen Cinchonindibromid: $C^{19}H^{22}Br^2N^2O + H^2O$. Wird das Cinchonindibromid 16 bis 20 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so geht es in Dehydrocinchonin: $C^{19}H^{20}N^2O$ (Schmelzp. 202 bis 203° C.), über. Durch PCl^5 kann letztere Verbindung in Dehydrocinchoninchlorid: $C^{19}H^{19}N^2Cl$ (Schmelzp. 148 bis 149° C.), und dieses durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Dehydrocinchen: $C^{19}H^{18}N^2 + 3H^2O$ (Schmelzp. 60° C.), verwandelt werden. Versetzt man 1 Mol. Cinchoninhydrochlorid, welches in Alkohol von 70 Proc. gelöst ist, unter Abkühlung mit der Lösung von 1 Mol. Brom in Alkohol, so scheidet Ammoniak aus der entfärbten Flüssigkeit Monobromcinchonin: $C^{19}H^{21}BrN^2O$, ab, welches nach kurzer Zeit sich krystallinisch absetzt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird aus letzterer Verbindung gut krystallisirendes Oxycinchonin: $C^{19}H^{21}(OH)N^2O$, erhalten. Reibt man 2 Thle. Cinchonin mit 1 Thl. Jod zusammen, so entsteht ein Gemisch aus jodwasserstoffsaurem Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O, HJ + H^2O$, und jodwasserstoffsaurem Jodcinchonin: $C^{19}H^{22}N^2OJ, HJ + 2H^2O$; beim Extrahiren der Masse mit Alkohol geht erstere Verbindung in Lösung, wogegen letztere als ein gelbes, krystallinisches Pulver zurückbleibt. Durch Jodmethyl und Jodäthyl wird gepulvertes Cinchonin allmälig in Cinchoninmethyljodid: $C^{19}H^{22}N^2O.CH^3J$, bezüglich Cinchoninäthyljodid: $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5J$, verwandelt, Verbindungen, welche aus kochendem Wasser sich in nadelförmigen Krystallen abscheiden. Durch feuchtes Silberoxyd werden dieselben in die wenig beständigen Hydroxyde $C^{19}H^{22}N^2O.CH^3.OH$ und $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5.OH$ übergeführt. Das Cinchonin charakterisirt sich durch dieses Verhalten als eine tertiäre Aminbase.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Cinchonin Methylamin, Pyrrol (s. S. 1232), Chinolin, Lepidin, Kryptidin (s. S. 1250 u. f.), β-Tetrahydrochinolin: $C^9H^{11}N$ (Siedep. 210 bis 215°), und mehrere Basen der Pyridinreihe, wie z. B. Pyridin, Picolin, Lutidin, Parvolin und Collidin (s. S. 1280 u. f.). Die Schmelze, welche das Cinchonin mit Kalihydrat liefert, ist grün gefärbt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchonin in essigsaurer Lösung bilden sich gleichzeitig zwei Hydroverbindungen: das leicht krystallisirende Hydrodicinchonin: $C^{38}H^{46}N^4O^2$, und das nur schwierig krystallisirende, meist amorphe Hydrocinchonin: $C^{19}H^{24}N^2O$. Durch Säurechloride kann in dem Cinchonin 1 Atom Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt werden.

Obschon die Wirkung des Cinchonins und seiner Salze sich der des Chinins nähert, so findet es doch nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das Cinchonin und seine Salze pflegen für arzneiliche Zwecke gewöhnlich rein im Handel vorzukommen. Ein Gehalt an Chinin und an Chinidin kennzeichnet sich einestheils durch deren leichtere Löslichkeit in Aether, anderentheils durch die blaue Fluorescenz, welche sie der Lösung in verdünnter Schwefelsäure ertheilen würden. Ein Gehalt des Cinchonins an diesen Basen dürfte vom therapeutischen Standpunkt aus ebenso wenig wie ein Gehalt an Cinchonidin (vergl. Cinchoninsulfat) als eine Verunreinigung zu betrachten sein.

Die Salze des Cinchonins werden in einer ähnlichen Weise dargestellt, wie die des Chinins. Im Allgemeinen lösen sie sich in Wasser leichter auf als die entsprechenden Chininsalze. Auch in Alkohol und meist auch in Chloroform sind sie leicht löslich. Die Lösungen der Cinchoninsalze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Aetzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden aus den wässerigen Lösungen die freie Base aus. Auf Zusatz vom Ammoniak liefern sie einen weissen Niederschlag, der in Aether nahezu unlöslich ist. Auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak geben sie keine Grünfärbung (vergl. S. 1412). Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Goldchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure rufen noch in einer Verdünnung von 1 : 50 000 Trübungen oder Fällungen hervor.

Cinchoninsulfat: $2C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4 + 2H^2O$.

Moleculargewicht: 722.

(In 100 Theilen, $C^{19}H^{22}N^2O$: 81,44; H^2SO^4: 13,57; H^2O: 4,99.)

Cinchoninum sulfuricum, Dicinchoninsulfat.

Das Cinchoninsulfat, bereitet durch Neutralisation von erwärmter, verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) mit gepulvertem Cinchonin, bildet luftbeständige, glänzende, durchsichtige, harte, monokline Prismen von schwach alkalischer Reaction. Beim Erhitzen auf 100° C. verliert es sein Krystallwasser, gleichzeitig erlangt es die Fähigkeit, im Dunkeln zu leuchten. Bei 13° C. erfordert es 65,5 Thle., bei 100° C. 14 Thle. Wasser zur Lösung. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich bei 15° C. im Verhältniss von 1 : 7, bei Siedehitze von 1 : 2; in Chloroform (im entwässerten Zustand) bei 15° C. von 1 : 60, bei 62° C. von 1 : 22,4. In Aether ist es nahezu unlöslich. Mit Wasser bildet es leicht übersättigte Lösungen.

Prüfung. Die Reinheit des Cinchoninsulfats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere und durch seine Löslichkeit in Chloroform (s. oben); Cinchonidinsulfat erfordert 1000 Thle. zur Lösung. Die kalt gesättigte wässerige Lösung zeige auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine oder doch nur eine sehr schwache Fluorescenz: Chinin-, Chinidinsulfat, — und erleide weder durch concentrirte Seignettesalzlösung: Cinchonidinsulfat —, noch durch Jodkaliumlösung: Chinidinsulfat —, eine Fällung.

Saures Cinchoninsulfat: $C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4 + 4H^2O$, scheidet sich aus der bis zur Salzhaut eingedampften Lösung des neutralen Sulfats in verdünnter Schwefelsäure in kleinen, rhombischen Octaëdern ab, die sich in 0,46 Thln. Wasser bei 14° C. lösen. Beim Erhitzen auf 130° C. geht es in das Sulfat des Cinchonicins über. Das aus letzterer Verbindung durch Ammoniak abgeschiedene freie Cinchonicin: $C^{19}H^{22}N^2O$, ist eine starke, amorphe Base, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Wasser löslich ist. Das Oxalat des Cinchonicins ist krystallisirbar. Mit Jod verbindet sich das saure Cinchoninsulfat zu einer dem Herapathit (s. S. 1418) ähnlichen Verbindung, welche in Alkohol und auch in Wasser leichter löslich ist, als die entsprechenden Salze des Chinins, Chinidins und Cinchonidins.

Cinchoninhydrochlorid: $C^{19}H^{22}H^2O, HCl + 2H^2O$, krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Nadeln, welche bei 10° C. sich in 24 Thln. Wasser, bei 15° C. in 1,3 Thln. Alkohol von 85 Proc., sowie in 22,2 Thln. Chloroform und 273 Thln. Aether lösen. Saures Cinchoninhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O, 2HCl$, wird durch Behandeln von Cinchonin mit Chlorwasserstoffgas erhalten. Es krystallisirt in Tafeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Cinchoninhydrobromid: $C^{19}H^{22}N^2O, HBr$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, die leicht in Wasser (1:20) und in Alkohol löslich sind. Cinchoninnitrat: $C^{19}H^{22}N^2O, HNO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, bildet grosse, monokline, bei 12° C. in 26,4 Thln. Wasser lösliche Krystalle. Cinchoninphosphat: $2C^{19}H^{22}N^2O, H^3PO^4 + 12H^2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, leicht löslichen Prismen. Cinchoninoxalat: $2C^{19}H^{22}N^2O, C^2H^2O^4$, bildet farblose Prismen, die sich bei 10° C. in 104 Thln. Wasser lösen. Cinchonintartrat: $2C^{19}H^{22}N^2O, C^4H^6O^6 + 2H^2O$, bildet kleine, luftbeständige Krystalle, die bei 16° C. in 33 Thln. Wasser löslich sind. Das saure Cinchonintartrat: $C^{19}H^{22}N^2O, C^4H^6O^6 + 4H^2O$, löst sich bei 16° in 101 Thln. Wasser. Cinchoninbenzoat: $C^{19}H^{22}N^2O, C^7H^6O^2$, scheidet sich in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen ab, die sich bei 15° C. in 163 Thln. Wasser lösen. Cinchonintannat ist ein gelblichweisses, amorphes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver.

Das Homocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches nach Hesse in der Rinde von *Cinchona rosulenta* vorkommen soll, scheint identisch mit dem Cinchonin zu sein.

Das Dihomocinchonin: $C^{38}H^{44}N^4O^2$, welches ebenfalls in *Cinchona rosulenta* enthalten sein soll (?), ist eine amorphe Masse, deren Lösung den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt. Mit Säuren scheint es nur amorphe Salze zu bilden.

Dicinchonin: $C^{38}H^{44}N^4O^2$ (?), welches auch nur eine amorphe Beschaffenheit hat, ist vielleicht identisch mit dem Dihomocinchonin.

Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$.

Cinchonidinum, α-Chinidin, Cinchovatin.

Das Cinchonidin ist im Jahre 1847 von Winkler in der Maracaibochinarinde (von *Cinchona Tucujensis*) und in einer der Huamalieschinarinde ähnlichen Rinde entdeckt und als „Chinidin" bezeichnet worden. Später zeigte Leers, dass es den Hauptbestandtheil der Bogotachinarinde (von *Cinchona lancifolia*) bildet. Die gegenwärtig gebräuchliche Bezeichnung „Cinchonidin" führte Pasteur im Jahre 1853 ein.

Das Cinchonidin begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden und wird daher gewöhnlich als Nebenproduct bei der Chininfabrikation gewonnen.

Zur Reindarstellung des Cinchonidins zerlegt man das Rohcinchonidintartrat (s. S. 1434) in salzsaurer Lösung mit Ammoniak, sammelt den Niederschlag, trocknet ihn nach dem Auswaschen und behandelt ihn so lange mit Aether, bis der Rückstand mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung mehr giebt. Das ungelöst bleibende Cinchonidin wird hierauf an Salzsäure gebunden, das erzeugte Hydrochlorid aus Wasser und das aus letzterem Salz durch Ammoniak abermals abgeschiedene Alkaloid schliesslich aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das Cinchonidin bildet grosse, glänzende Prismen oder farblose Blättchen, die bei 202,5° C. schmelzen und gegen 190° C. wieder krystallinisch erstarren. Es löst sich nach Hesse bei 13° C. in 1680 Thln. Wasser, 16,3 Thln. Alkohol von 97 Proc. und 188 Thln. Aether von 0,720 specif. Gewicht; nach Skraup bei 11,5° C. in 5263 Thln. Wasser, 1053 Thln. absoluten Aethers, 300 Thln. Alkohol von 50 Proc. und in 21 Thln. Alkohol von 90 Proc. In Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen zeigen alkalische Reaction, besitzen bitteren Geschmack und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösungen fluoresciren nicht; mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, erleiden sie keine Grünfärbung. Wird das Cinchonidin mit Glycerin auf 180° C. erhitzt, so geht es, ebenso wie das Cinchonin, in amorphes Cinchonicin über. In dem Verhalten gegen Agentien zeigt das Cinchonidin grosse Aehnlichkeit mit dem Chinin und dem Cinchonin. Wird es vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wird es in Cinchotenidin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$, und in Ameisensäure gespalten:

$$C^{19}H^{22}N^2O + 4O = C^{18}H^{20}N^2O^3 + CH^2O^2.$$

Beim Kochen mit überschüssigem Kaliumpermanganat wird ebenso wie aus dem Chinin, Chinidin und Cinchonin α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure gebildet. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Cinchonidin Cinchoninsäure (s. S. 1241) und die sonstigen, aus Cinchonin unter den gleichen Bedingungen entstehenden Producte (s. S. 1436). Auch Salpetersäure wirkt auf Cinchonidin in gleicher Weise ein, wie auf Cinchonin.

Das Cinchotenidin: $C^{18}H^{20}N^2O + 3H^2O$, bildet farblose, bei 256° C. schmelzende Prismen, deren Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenken; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zeigen dieselben keine Fluorescenz.

Durch Lösen von Cinchonindisulfat in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure wird Isocinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$, gebildet. Blättchen, die bei 235° C. schmelzen und in Aether schwer löslich sind. Gegen starke Salz-

säure und gegen Phosphorpentachlorid verhält sich das Cinchonidin entsprechend dem Cinchonin. Das aus Cinchonidin dargestellte Cinchen: $C^{19}H^{20}N^2$, ist identisch mit dem aus Cinchonin gewonnenen.

Das Cinchonidin und seine Salze finden wegen ihrer fiebervertreibenden Wirkung nicht unbedeutende arzneiliche Anwendung.

Das Cinchonidin bildet mit Säuren neutrale, saure und übersaure Salze, die in vieler Beziehung denen des Chinins gleichen. In schwefelsaurer Lösung zeigen sie jedoch keine Fluorescenz, ebensowenig geben sie auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Ihre Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Cinchonidinsulfat: $2C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4$, scheidet sich aus verdünnter wässeriger Lösung mit 6 Mol. H^2O in lockeren, feinen, leicht verwitternden Nadeln, aus concentrirter wässeriger Lösung mit 3 Mol. H^2O in harten, glänzenden Prismen, aus Alkohol mit 2 Mol. H^2O in farblosen Prismen ab. Zuweilen wird es auch in wasserfreien Krystallen, oder auch als gallertartige Masse erhalten. Die Krystallwasser enthaltenden Sulfate verlieren dasselbe zum Theil schon bei der Aufbewahrung, vollständig bei 100° C. Das wasserfreie Cinchonidinsulfat löst sich bei 12° C. in 97,5 Thln. Wasser; an Chloroform erfordert das wasserhaltige Salz bei 15° C. 1000 Thle. zur Lösung. In einer zur Lösung ungenügenden Menge von Chloroform quillt es gallertartig auf.

Prüfung. 1 g des zu prüfenden Sulfats löse sich klar auf in 7 ccm eines Gemischs aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol von 97 Proc. Zur Prüfung auf Cinchonin- und Chinidinsulfat digerire man 0,5 g des Sulfats mit 20 ccm Wasser bei etwa 60° C., füge zu der Lösung 1,5 g Seignettesalz, filtrire den entstandenen Niederschlag von Cinchonidintartrat nach Verlauf einer Stunde ab und versetze das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak. Bei reinem Cinchonidinsulfat entsteht hierdurch keine Trübung, letzteres ist jedoch der Fall bei Anwesenheit von Cinchonin- und Chinidinsulfat. Um über die Natur der betreffenden Beimengung weiteren Aufschluss zu erhalten, füge man bei einem zweiten Versuch zu dem erwärmten, zuvor auf 20 ccm gebrachten Filtrat des Cinchonidintartrats 0,5 g Jodkalium zu. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist damit die Gegenwart von Chinidin erwiesen. Filtrirt man hierauf nach einer Stunde den entstandenen Niederschlag ab und vermischt das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak, so bleibt bei Abwesenheit von Cinchonin die Mischung klar, während anderenfalls eine Trübung oder Fällung hervorgerufen wird (O. Hesse).

Saures Cinchonidinsulfat: $C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4 + 5H^2O$, bildet lange, farblose, leicht verwitternde, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, welche beim Zerreiben im Dunkeln blauviolettes Licht ausstrahlen. Mit Jod geht es mehrere, dem Herapathit (s. S. 1418) ähnliche Verbindungen ein. Cinchonidinhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O, HCl + H^2O$, krystallisirt in glasglänzenden, monoklinen Doppelpyramiden, die sich im entwässerten Zustand bei 20° C. in 20 Thln. Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Chloroform lösen. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich mit 2 Mol. H^2O in langen, asbestartigen Nadeln aus, die jedoch bald unter Abgabe von 1 Mol. H^2O in erstere Verbindung übergehen. Das saure Cinchonidinhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O + 2HCl + H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in Salzsäure in grossen, leicht löslichen, monoklinen Krystallen aus. Cinchonidinoxalat: $2C^{19}H^{22}N^2O, C^2H^2O^4 + 6H^2O$, bildet asbestartige Nadeln, die sich bei 10° C. in 252 Thln.

Wasser lösen. Cinchonidintartrat: $2C^{19}H^{22}N^2O, C^4H^6O^6 + 2H^2O$, wird durch Fällung von Cinchonidinsalzlösungen mit Seignettesalz als ein weisser, krystallinischer, in Wasser schwer (bei 10° C. 1 : 1265), in Seignettesalzlösung nahezu unlöslicher Niederschlag erhalten. Cinchonidinbenzoat: $C^{19}H^{22}N^2O, C^7H^6O^2$, bildet kurze, weisse Prismen, die bei 10° C. sich in 340 Thln. Wasser lösen. Cinchonidinsalicylat: $C^{19}H^{22}N^2O, C^7H^6O^3$, durch Neutralisation von Cinchonidin mit Salicylsäure erhalten, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Cinchonidintannat ist ein blassgelbes, amorphes, dem Chinintannat ähnliches Pulver.

Uebersicht

des Verhaltens der vier wichtigsten Chinaalkaloide, des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins (nach Kerner).

Drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links; bilden in Wasser sehr schwer lösliche Tartrate.

Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluoresciren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Die freien Basen bilden krystallinische, leicht verwitternde Hydrate.	Ihre sauren Lösungen fluoresciren nicht und geben mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung. Die freien Basen krystallisiren wasserfrei.
Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. In Aether leicht löslich. Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich, als die entsprechenden der übrigen Chinabasen. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen charakteristischen Herapathit.	Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$. In Aether sehr schwer löslich. Bildet als Hydrochlorid derbe, grosse, wasserhelle Krystalle. Sein Sulfat scheidet sich in verschiedenen Formen mit verschiedenem Wassergehalt ab, s. S. 1491.
Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. In Aether schwer löslich. Bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Hydrojodid.	Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$. In Aether am schwersten löslich. Wird aus mässig verdünnten Lösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Das Hydrojodid ist in Alkohol leicht löslich.

Drehen die Polarisationsebene nach rechts. Ihre Tartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.

Das Homocinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches nach Hesse in der Rinde von *Cinchona rosulenta* und in einigen javanischen Chinarinden vorkommen soll, scheint dem Cinchonidin sehr nahe zu stehen. Es schmilzt bei 207,6° C. Es soll aus Cinchonidin durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure von 25 Proc. auf 140° C. gebildet werden. Beim Aufbewahren einer derartigen Lösung soll jedoch allmälig eine Rückverwandlung in Cinchonidin stattfinden.

Chinamin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, findet sich in vielen südamerikanischen und javanischen Chinarinden, z. B. in *Cinchona nitida*, *C. erythrantha*, *C. erythroderma*, *C. rosulenta*, *C. Calisaya*, *C. succirubra* etc. Es bildet lange, wollige, wasserfreie Krystallnadeln, welche bei 172° C. schmelzen. Es löst sich bei 16° C. in 1516 Thln. Wasser, bei 20° C. in 32 Thln. Aether und in 105 Thln. Alkohol von 80 Proc. In starkem Alkohol, in Benzol und in Petroleumäther ist es in

der Siedehitze leicht löslich. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es keine Grünfärbung, auch fluoresciren seine sauren Lösungen nicht. Die alkoholische Lösung des Chinamins dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Seine Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das in Warzen krystallisirende, bei 98° C. schmelzende Chinamidin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Apochinamin: $C^{19}H^{22}N^2O$, über, welches in Blättchen oder Prismen krystallisirt, die bei 114° C. schmelzen. Wird das Sulfat des Chinamins auf 100° C. erhitzt, so geht es in das Sulfat des mit dem Chinamin isomeren, jedoch amorphen Chinamicins über. Mit Goldchlorid liefert das salzsaure Chinamin einen gelben, bald purpurroth werdenden Niederschlag.

Conchinamin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra* und *C. rosulenta*. Es krystallisirt in langen, glänzenden, bei 123° C. schmelzenden Prismen, welche dem Chinamin sehr ähnlich sind. Die Salze des Conchinamins sind nur zum Theil krystallisirbar. Das Conchinamin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts.

Paricin: $C^{16}H^{18}N^2O$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra*. Es bildet ein blassgelbes, amorphes, bei 136° C. schmelzendes Pulver, welches sich anfänglich leicht in Aether löst, bei längerer Aufbewahrung jedoch allmälig seine Löslichkeit darin mehr und mehr einbüsst.

Paytin: $C^{21}H^{20}N^2O + H^2O$, ist in der weissen Chinarinde von Payta enthalten. Es krystallisirt in farblosen, bei 156° C. schmelzenden, in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther leicht löslichen rhombischen Prismen, deren Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Das Paytin wird in obiger Rinde von einer amorphen, in Aether leicht löslichen Base, dem Paytamin, begleitet.

Cusconin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 2H^2O$, kommt in der als Cuscochinarinde bezeichneten Chinarinde (*Cinchona pubescens*) vor. Es bildet mattglänzende weisse, wasserfrei bei 110° C. schmelzende Blättchen, die bei 18° C. sich in 35 Thln. Aether von 0,72 specif. Gewicht, leichter noch in Alkohol und in Aceton, sehr leicht in Chloroform lösen. Diese Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Cusconin zeichnet sich vor allen Chinaalkaloiden dadurch aus, dass es mit Schwefelsäure eine amorphe, gallertartige Abscheidung von Sulfat liefert, welche keine Spur von Krystallisation zeigt. Ueber das Verhalten gegen Schwefelsäure etc. siehe Aricin.

Concusconin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, findet sich neben Cusconin in der Cuscochinarinde. Es bildet farblose, wasserhaltig bei 144° C., wasserfrei bei 204° C. schmelzende monokline Krystalle, die sich schwerer in Alkohol lösen als Cusconin. Die Lösungen desselben drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. In essigsaurer und in salzsaurer Lösung ruft concentrirte Salpetersäure eine dunkelgrüne Färbung hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst das Concusconin mit blaugrüner, beim Erwärmen olivengrün werdender Farbe.

Aricin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, isomer mit dem Cusconin, Concusconin und Cusconidin und Begleiter derselben in der Cuscochinarinde, krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 188° C. schmelzenden Prismen, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (1 : 100), leichter löslich in Aether (3 : 100) und Chloroform sind. Diese Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die Salze des Aricins, besonders das Acetat und Bioxalat, zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es ebenso wie das Cus-

conin mit grünlichgelber, concentrirte Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe auf. Trägt man in eine schwach erwärmte Lösung von Ammoniummolybdat in concentrirter Schwefelsäure etwas Aricin oder Cusconin ein, so tritt sogleich eine intensiv blaue Färbung ein. Bei stärkerem Erhitzen färbt sich diese Lösung olivengrün, beim Erkalten jedoch wieder dunkelblau.

Cusconidin: $C^{23}H^{26}N^{2}O^{4}$, ist eine Base, welche das Cusconin und das Aricin in der Cuscochinarinde begleitet. Es bildet eine blassgelbe, amorphe, mehr oder minder harzartige Masse. Auch das mit dem Cusconidin isomere Concusconidin bildet ein gelblichweisses, amorphes, bei 124° C. schmelzendes Pulver.

Cuscamin und Cuscamidin sind in der Rinde von *Cinchona Pelletierana*, welche im Aeusseren der Cuscochina gleicht, enthalten. Das Cuscamin krystallisirt in farblosen, platten, bei 218° C. schmelzenden Prismen, welche sich leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol lösen. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen es mit gelber, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe auf. Es ist eine sehr schwache Base. Das Cuscamidin ist dem Cusconidin sehr ähnlich, von dem es sich nur dadurch unterscheidet, dass es durch Salpetersäure schon in sehr verdünnter Lösung gefällt wird, wogegen dies beim Cusconidin erst in concentrirter Lösung der Fall ist.

Javanin ist ein Alkaloid der Rinde von *Cinchona Calisaya var. javanica* genannt worden, welches sich aus Wasser allmälig in rhombischen Blättchen abscheidet. Von verdünnter Schwefelsäure wird es mit intensiv gelber Farbe gelöst. In junger Calisayarinde von Bolivia scheint neben festen Alkaloiden auch eine flüssige, in dem Geruch an Chinolin erinnernde Base vorhanden zu sein.

Cinchamidin: $C^{19}H^{24}N^{2}O$ (Hydrocinchonidin), findet sich in den Mutterlaugen von der Cinchonidindarstellung. Es bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose Blättchen und glatte Nadeln, aus starkem Alkohol krystallisirt, kurze, dicke Prismen, die bei 230° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether. Es besitzt alkalische Reaction und dreht in alkoholischer Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links. Das Cinchamidin zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung aus, es bleibt daher unverändert zurück, wenn verdünnte Chamäleonlösung bei niedriger Temperatur auf Rohcinchonidin einwirkt. Die Salze des Cinchamidins sind krystallisirbar; sie zeichnen sich durch intensiv bitteren Geschmack aus. Ihre Lösungen fluoresciren nicht und geben keine Thalleiochinreaction (s. S. 1412).

Hydrochinin: $C^{20}H^{26}N^{2}O^{2} + 2H^{2}O$, ist in den Mutterlaugen der Chininfabrikation enthalten. Dasselbe wird durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen in weissen, amorphen, bald krystallinisch werdenden Flocken gefällt, die bei 168° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure ist linksdrehend; sie zeigt blaue Fluorescenz und liefert mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Es widersteht der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf längere Zeit. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° C. wird das Hydrochinin in Chlormethyl und Hydrocupreïn: $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2}$ (Schmelzp. 168 bis 170° C.), gespalten. Mit Säuren verbindet sich das Hydrochinin zu gut krystallisirenden Salzen, die im Allgemeinen leichter löslich sind als die entsprechenden Chininsalze. Das Hydrochininsulfat: $2C^{20}H^{26}N^{2}O^{2}, H^{2}SO^{4}$, krystallisirt mit 6 und 8 Mol.

H^2O in kurzen Prismen, die wasserfrei sich in 348 Thln. kalten Wassers lösen. Auf 140° C. erhitzt, geht es in das Sulfat des amorphen Hydrochinicins: $C^{20}H^{26}N^2O^2$, über. Hydrochininhydrochlorid: $C^{20}H^{26}N^2O^2, HCl + 2H^2O$, bildet leicht lösliche Nadeln.

Hydrochinidin: $C^{20}H^{26}N^2O^2 + 2^1/_2H^2O$ (Hydroconchinin), welches in den Mutterlaugen von der Chinidindarstellung enthalten ist, bildet leicht verwitternde, bei 168° C. schmelzende Prismen, welche sich leicht in heissem Alkohol und in Chloroform, weniger leicht in Aether lösen. Die Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz und liefert mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Von dem Chinidin unterscheidet es sich besonders durch seine Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat.

Ueber das Hydrocinchonin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Cinchotin), welches in den Cinchoninmutterlaugen und in der Rinde der *China cuprea* vorkommt, siehe S. 1436.

Cupreïn: $C^{19}H^{22}N^2O^2 + 2H^2O$ oder $C^{19}H^{20}(OH)^2N^2$, kommt neben Chinin in der *China cuprea* (*Remigia pedunculata*) vor. Es krystallisirt aus Aether in concentrisch gruppirten Prismen, die wasserfrei bei 198° C. schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Aether und in Chloroform, leichter in Alkohol. Letztere Lösung besitzt stark alkalische Reaction und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung rothbraun, auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak grün. Die Salze des Cupreïns lösen sich in heissem Wasser mit gelber Farbe.

Wird das Cupreïn in methylalkoholischer Lösung mit Natrium in berechneter Menge zusammengebracht und diese Lösung alsdann mit Jodmethyl erhitzt, so geht es in das mit dem Chinin identische Methylcupreïn: $C^{19}H^{20}(OH)(O.CH^3)N^2$, über. Jodäthyl, Jodpropyl etc. wirken in ähnlicher Weise, und können hierdurch Homologe des Chinins: Chinäthylin: $C^{19}H^{20}(OH)(O.C^2H^5)N^2$, Chinpropylin: $C^{19}H^{20}(OH)(O.C^3H^7)N^2$, etc. dargestellt werden.

Das sogenannte Homochinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + C^{19}H^{22}N^2O^2 + 4H^2O$, welches nicht als ein eigentliches Chinaalkaloid, sondern nur als eine Verbindung von Chinin und Cupreïn zu betrachten ist, ist in der *China cuprea* (*Remigia pedunculata*) enthalten, bezüglich wird daraus gewonnen. Es krystallisirt aus wasserhaltigem Aether theils in glatten Prismen, theils in Blättchen. Es schmilzt bei 177° C. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich, schwer löslich in Aether. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz und färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün. Linksdrehend. Mit Säuren bildet das Homochinin neutrale und saure Salze, die etwas löslicher sind als die entsprechenden Chininsalze.

O. Hesse bezeichnet als Homochinin das direct wasserfrei krystallisirte (s. S. 1409), bei 174,7° C. schmelzende Chinin (Chininanhydrid).

Cinchonamin: $C^{19}H^{24}N^2O$, ist ein giftig wirkendes, in der Rinde von *Remigia Purdieana* enthaltenes Alkaloid. Es bildet farblose, glänzende, bei 185° C. schmelzende Prismen, welche sich bei 27° in 100 Thln. Aether und in 31,6 Thln. Alkohol von 90 Proc. lösen. Diese Lösungen sind rechtsdrehend. Die Salze des Cinchonamins sind krystallisirbar. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cinchonamin allmälig mit röthlichgelber, concentrirte Salpetersäure mit intensiv gelber Farbe auf. Das Nitrat des Cinchonamins ist sehr schwer löslich in Wasser. Froehde'sches Reagens wird durch Cinchonamin zunächst tiefblau, jedoch alsbald smaragdgrün gefärbt.

Chairamin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, ist ebenfalls in der Rinde von *Remigia Purdieana* neben Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin

enthalten. Das Chairamin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten, weissen Nadeln, die wasserhaltig bei 140° C., wasserfrei bei 233° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und in Chloroform, schwer in Alkohol zu rechtsdrehenden Flüssigkeiten. Reine und molybdänsäurehaltige Schwefelsäure löst das Chairamin zunächst farblos, allmälig wird die Lösung jedoch intensiv grün.

Conchairamin: $C^{22}H^{26}N^2O^4$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + C^2H^5 . OH + H^2O$. Von Wasser und Alkohol befreit (bei 110°), schmilzt die Base gegen 120° C. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Chloroform zu rechtsdrehenden Flüssigkeiten. In reiner und in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure löst sich das Conchairamin mit bräunlicher, bald dunkelgrün werdender Farbe.

Chairamidin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, ist ein amorphes, weisses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Es schmilzt bei 124 bis 128° C. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher, allmälig dunkelgrün werdender Farbe. Sehr schwach rechtsdrehend.

Conchairamidin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, bildet zarte, weisse, bei 114 bis 115° C. schmelzende Nadeln, die sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton löslich sind. Linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgrüner Farbe.

Cincholin: $C^{10}N^{21}N$, ist von Hesse eine aus den Mutterlaugen von der Chininsulfatdarstellung gewonnene Base genannt worden, welche jedoch in den Chinarinden nicht präexistirt, sondern erst durch die als Extractionsmittel angewendeten Paraffinöle in jene Mutterlaugen gelangt. Dieses Cincholin ist ein stark alkalisch reagirendes, blassgelbes, bei 236 bis 238° C. siedendes, schwach eigenartig riechendes Oel, welches specifisch leichter ist als Wasser. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, weniger in Wasser, kaum in Natronlauge. Sein Oxalat ist krystallisirbar. Das Cincholin scheint zur Gruppe der Piperidinbasen (s. S. 1363) zu gehören.

Chinioidin.

Chinioidinum, Chinioidin.

Geschichtliches. Mit dem Namen „Chinioidin“ bezeichnete Sertürner ein amorphes Alkaloid, welches von ihm im Jahre 1828 auf einem sehr umständlichen Wege aus der Rinde von *Cinchona Calisaya* dargestellt wurde. Gegenwärtig belegt man mit diesem Namen eine braune, harzartige, aus den letzten Mutterlaugen der Chininfabrikation abgeschiedene Masse, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge amorpher Chinabasen besteht.

Darstellung. Nachdem bei der Darstellung des Chininsulfats aus den Mutterlaugen die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Chinidins möglichst abgeschieden sind, scheidet man die in der braunen Flüssigkeit noch enthaltenen Basen, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Natronlauge ab, sammelt den harzartigen Niederschlag und befreit ihn durch wiederholtes Auskneten mit heissem Wasser von Farbstoffen und anderen in Wasser löslichen Substanzen. Durch Auflösen der auf diese Weise gewonnenen Masse in verdünnter Salzsäure, Filtriren der erzielten Lösung und abermaliges Ausfällen der Basen mit Natronlauge kann das Rohchinioidin weiter gereinigt werden. Schliesslich wird dasselbe bei gelinder Wärme geschmolzen und in Tafeln oder in Stangen geformt.

Eine weitere Reinigung des Chinioidins kann nach de Vrij in folgender Weise bewirkt werden: 324 Thle. käuflichen Chinioidins werden in 1670 Thln. verdünnter Schwefelsäure gelöst (50 Thle. Schwefelsäure, 1620 Thle. Wasser), die Lösung nach dem Erhitzen mit Natronhydrat schwach alkalisch gemacht und dann mit einer concentrirten Lösung von Natriumthiosulfat versetzt (auf 3 Thle. Chinioidin 1 bis 6 Thle. Natriumthiosulfat). Sobald der ausgeschiedene dunkelbraune Syrup sich an Menge nicht weiter vermehrt, giesst man die darüber stehende klare Flüssigkeit ab, wäscht mit etwas heissem Wasser nach und versetzt alsdann diese wässerigen Flüssigkeiten, nach dem Erhitzen, mit überschüssiger Natronlauge. Das gereinigte Chinioidin wird hierdurch als eine gelbliche, klebrige Masse ausgeschieden, die nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser schliesslich im Wasserbad zu trocknen ist.

Eigenschaften. Das Chinioidin bildet braune oder schwarzbraune, spröde, harzartige Massen mit glänzendem, muscheligem Bruch. Beim Zerreiben wird es elektrisch und liefert ein hellbraunes, sich leicht zusammenballendes Pulver. Erwärmt, erweicht es meist schon unterhalb 100° C. In Alkohol, Chloroform und in verdünnten Säuren ist es leicht und vollständig löslich; in kaltem Wasser ist es unlöslich. Die alkoholische Lösung zeigt alkalische Reaction. Die Lösung des Chinioidins in verdünnten Säuren wird durch Zusatz leicht löslicher Salze, wie z. B. von Chlornatrium und Natriumnitrat, gefällt; es scheidet sich hierbei harzartiges, amorphes Chinioidinsalz ab, während die Salze der etwa vorhandenen krystallisirbaren Alkaloide grösstentheils gelöst bleiben. Fügt man zur salzsauren oder zur alkoholischen Lösung des Chinioidins Chlorwasser und dann Ammoniak, so tritt eine intensive Grünfärbung ein. Wird es mit Wasser gekocht, so schmilzt es zu einer braunen, dicken Flüssigkeit; gleichzeitig gehen geringe Mengen davon in Lösung. Beim Erkalten, ebenso auf Zusatz von Natronlauge, trübt sich die wässerige Flüssigkeit in Folge der Wiederabscheidung der in Lösung gegangenen Basen. Mit Jod und Schwefelsäure geht das Chinioidin eine dem Herapathit (s. S. 1418) ähnliche, jedoch in kaltem Alkohol leicht lösliche (1 : 6) Verbindung ein. Da die alkoholische Lösung des Chinioidinherapathits mit sehr geringen Mengen sauren Chininsulfats einen Niederschlag von Chininherapathit giebt, so benutzt man dieselbe bisweilen als Reagens auf Chinin.

Zur Darstellung einer derartigen Chinioidinherapathitlösung werden 2 Thle. Chinioidinsulfat (siehe unten) in 8 Thln. fünfprocentiger Schwefelsäure gelöst und zu der klaren Flüssigkeit eine aus 1 Thl. Jod und 2 Thln. Jodkalium in 100 Thln. Wasser bestehende Lösung langsam und unter beständigem Umrühren zugesetzt. Der flockige Niederschlag ballt bei schwach erhöhter Temperatur zu einer harzartigen Masse zusammen. Letztere wird mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und alsdann 1 Thl. davon unter Erwärmen in 6 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. gelöst. Nach dem Erkalten wird die erzielte Lösung filtrirt, eingedampft, der Rückstand in 5 Thln. kalten Alkohols von 90 bis 91 Proc. gelöst, die Flüssigkeit abermals filtrirt und alsdann als Reagens verwendet.

Das gegenwärtig im Handel befindliche Chinioidin besteht fast nur aus den amorphen Basen, welche in den Chinarinden enthalten sind; die krystallisirbaren Alkaloide werden durch die heutigen, vervollkommneten Fabrikationsmethoden bis auf geringe Reste vor der Abscheidung des Chinioidins isolirt. Nach Hesse besteht die Hauptmenge des Chinioidins aus einem Gemenge von amorphem Diconchinin und Dicinchonin (s. S. 1434 und 1439); gleichzeitig sind in demselben wechselnde Mengen von Chinicin und Cinchonicin, den amorphen Umsetzungsproducten des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins, welche im Laufe der Fabrikation gebildet werden, enthalten.

Das Chinioidin findet als ein billiges Fiebermittel arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chinioidins ergiebt sich zunächst durch die äussere Beschaffenheit und durch die vollständige Löslichkeit in Alkohol von 70 Proc. und in Chloroform. Mit kochendem Wasser angerieben, liefere es ein farbloses Filtrat, welches durch Natronlauge getrübt, jedoch nicht gefärbt wird. Beim Verbrennen hinterlasse es nicht mehr als 0,5 bis 0,7 Proc. einer kupfer- und bleifreien Asche. In einem Gemisch von 1 Thl. Essigsäure und 9 Thln. Wasser löse sich 1 Thl. Chinioidin bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen sehr geringen Rückstand auf.

Chinioidinsulfat, bereitet durch Neutralisation von erwärmter, verdünnter Schwefelsäure mit gepulvertem Chinioidin und Eindampfen der erzielten Lösung zur Trockne, bildet nach dem Zerreiben ein gelbbraunes, in Wasser leicht lösliches, schwach sauer reagirendes Pulver. Häufig wird dieses Präparat durch directes Eindampfen der bei der Chininsulfatfabrikation resultirenden, von krystallisirbaren Sulfaten möglichst befreiten Mutterlauge gewonnen.

Von anderen Salzen des Chinioidins sind noch das salzsaure, das citronensaure und das gerbsaure zeitweilig arzneilich angewendet worden. Das salzsaure Chinioidin entspricht in seiner Herstellung und in seinen Eigenschaften dem schwefelsauren Salz. Das citronensaure Chinioidin wird bereitet durch Neutralisation erwärmter Citronensäurelösung (1 : 10) mit gepulvertem Chinioidin und Eindampfen der filtrirten Lösung zur Trockne. Dasselbe bildet ein bräunliches, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Das gerbsaure Chinioidin wird entsprechend dem Chinintannat dargestellt. Es bildet eine gelbbraune, amorphe, in Wasser nahezu unlösliche Masse.

Unter der Bezeichnung „Quinetum“ kommt ein dem Chinioidin ähnliches Gemisch von Chinabasen im Handel vor.

Angosturaalkaloide.

Cusparin, Galipin, Cusparidin, Galipidin.

Die Rinde der in Columbien einheimischen Rutacee *Galipea officinalis* oder *Cusparia trifoliata*, die Angosturarinde, enthält 1,8 Proc. Alkaloide im freien Zustand und etwa 0,6 Proc. Alkaloide im gebundenen Zustand. Zur Darstellung dieser Basen erschöpft man die Rinde durch Percolation mit Aether, destillirt die Hauptmenge des Aethers von diesen Auszügen ab und schüttelt den Rückstand wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Die durch Erwärmen geklärten sauren Auszüge werden hierauf filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Lassen sich durch erneutes Eindampfen keine Krystallisationen mehr erzielen, so versetzt man die Mutterlaugen mit starker Salzsäure im Ueberschuss, wodurch Galipidinhydrochlorid krystallinisch ausgeschieden wird. Die auf diese Weise isolirten Salze werden alsdann, zur Isolirung der freien Basen, mit Natronlauge zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand wird schliesslich einer oft wiederholten Umkrystallisation aus einem Gemisch von Petroleumäther und Ligroin unterworfen, wodurch es allmälig gelingt, die Alkaloidgemische in vier Basen: Cusparin (Schmelzp. 89° C.), Cusparidin (Schmelzp. 78° C.), Galipin (Schmelzp. 115° C.) und Galipidin (Schmelzp. 111° C.) zu zerlegen. Von diesen Alkaloiden sind Cusparin und Galipin in reichlicher, Cusparidin und Gallipidin in geringer Menge in der Angosturarinde enthalten.

Cusparin: $C^{20}H^{19}NO^{3}$, bildet feine, farblose Nadeln oder compacte Warzen, die sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen. Mit Säuren liefert es farblose, in Wasser schwer lösliche Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schmutzig rother, alsdann in Kirschroth übergehender Farbe. Froehde'sches Reagens ruft zunächst eine braune Farbe hervor, die bald in Violett, Blaugrün und schliesslich in Blau übergeht. Jodmethyl führt das Cusparin in Cusparinmethyljodid: $C^{20}H^{19}NO^{3}.CH^{3}J$, über, welches in gelben, bei 186° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Kalilauge verwandelt letztere Verbindung in Methyl-Cusparin: $C^{20}H^{18}(CH^{3})NO^{3}$; farblose, bei 190° C. schmelzende Nadeln, die von Neuem ein Molecül Jodmethyl addiren.

Galipin: $C^{20}H^{21}NO^{3}$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroleumäther sind. Die Salze des Galipins sind hochgelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, ebenso rauchende Salpetersäure. Gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat zeigt es eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Strychnin (s. S. 1283). Mit Jodmethyl verbindet sich Galipin zu gelbem, bei 140° C. schmelzendem Galipinmethyljodid: $C^{20}H^{21}NO^{3}.CH^{3}J$.

Cusparidin: $C^{19}H^{17}NO^{3}$, scheidet sich aus Petroleumäther als ein feines, weisses, aus zarten Nadeln bestehendes Krystallmehl aus, welches leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht löslich in Petroleumäther ist. Seine Salze bilden feine, weisse Nadeln, die leichter löslich sind als die des Cusparins, schwerer löslich als die des Galipins und Galipidins. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cusparidin mit schmutzig rother, bald in Kirschroth und schliesslich in Grün übergehender Farbe. Das Cusparidinmethyljodid: $C^{19}H^{17}NO^{3}.CH^{3}J$, schmilzt bei 149° C.

Galipidin: $C^{19}H^{19}NO^{3}$, bildet weisse, seidenglänzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Petroleumäther lösen. Die Salze des Galipidins sind schwach gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen es mit gelber Farbe.

Ausser obigen vier krystallisirbaren Alkaloiden enthält die Angosturarinde noch amorphe Basen, sowie $1\frac{1}{2}$ Proc. eines aromatisch riechenden und schmeckenden ätherischen Oels von 0,956 specif. Gewicht bei 15° C., Angosturin: $C^{9}H^{12}O^{5}$, einen Bitterstoff, welcher ein weisses, krystallinisches, bei 58° C. schmelzendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Aether unlösliches Pulver bildet, und ein nicht näher bekanntes Glycosid.

Emetin*).

Das Emetin ist im unreinen Zustand zuerst von Pelletier und Magendie (1817), im reineren Zustand von Pelletier und Dumas (1829) dar-

*) Die Formel des Emetins ist bisher zweifelhaft; als solche sind aufgestellt: $C^{20}H^{30}N^{2}O^{5}$ (Reich); $C^{30}H^{44}N^{2}O^{8}$ (Lefort); $C^{28}H^{40}N^{2}O^{5}$ (Wurtz); $C^{15}H^{22}NO^{2}$ (Glenard); $C^{30}H^{40}N^{2}O^{5}$ (Kunz).

Nach Paul und Cowley besteht das bisher als „Emetin" bezeichnete Alkaloid aus einem Gemisch von mindestens zwei Basen. Durch Einwirkung von Kalilauge lässt sich das „Emetin" zerlegen in ein in Kalilauge unlösliches Alkaloid: Emetin: $C^{15}H^{21}NO^{2}$, und ein in Kalilauge lösliches Alkaloid: Cephaëlin: $C^{14}H^{19}NO^{2}$.

Das Emetin ist eine amorphe, bei 68° C. schmelzende Base, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Petroleumäther löslich

gestellt worden; mit der näheren Untersuchung dieser Base beschäftigten sich Lefort, F. Wurtz, Glenard, Podwyssotzky, Kunz, sowie Paul und Cowley. Das Emetin ist der brechenerregende Bestandtheil der verschiedenen, im Handel vorkommenden Sorten der Ipecacuanhawurzel, besonders der Wurzeln von *Cephaëlis Ipecacuanha* (2,5 Proc.), *Viola Ipecacuanha*, *Jonidium indecorum*, *Richardsonia scabra*, *Psychotria emetica*, *Viola emetica* und vielleicht noch einiger anderer Rubiaceen und Violarineen. Das Vorkommen von Emetin in der Caincawurzel, der Wurzel von *Chiococca racemosa*, ist noch zweifelhaft.

Zur Darstellung des Emetins befreit man die gepulverte Ipecacuanhawurzel zunächst durch Extraction in einem geeigneten Extractionsapparat mit Aether oder Petroleumäther vollständig von Fett, zieht alsdann das wieder getrocknete Pulver bei mässiger Wärme zwei- bis dreimal mit Alkohol von 95 Proc. aus und dickt die erzielten alkoholischen Auszüge durch Destillation oder Verdampfen zur Syrupconsistenz ein. Zur Bindung der in beträchtlicher Menge vorhandenen Gerbsäure fügt man hierauf der syrupösen Masse so viel von einer concentrirten Eisenchloridlösung zu, bis beim Zusammenbringen einer kleinen Probe des Extracts mit etwas festem Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr eintritt, macht sodann die Mischung durch Zusatz von gepulvertem Natriumcarbonat stark alkalisch, dampft sie bei mässiger Wärme zur Trockne ein und extrahirt sie wiederholt mit siedendem Petroleumäther. Sind die heiss filtrirten Auszüge sehr reich an Emetin, so scheidet sich dasselbe bei 12stündigem Stehen an einem kalten Ort zum grössten Theil als ein weisses Pulver ab; aus verdünnteren Lösungen wird es gewonnen, indem man längere Zeit Luft durch dieselben bläst. Durch freiwilliges Verdunstenlassen oder durch Eindampfen der Petroleumätherauszüge resultirt das Emetin in mehr oder minder gefärbtem Zustand. Das ausgeschiedene Emetin ist rasch auf einem Filter zu sammeln und im Dunkeln über Schwefelsäure zu trocknen. Die Ausbeute beträgt 1 bis 2 Proc.

Das Emetin lässt sich auch direct aus der Ipecacuanhawurzel gewinnen, indem man deren feines Pulver mit Aether oder mit Chloroform und Aether, bei Gegenwart von Ammoniakflüssigkeit, extrahirt (vergl. Emetinbestimmung).

Aus seinen Lösungen in Aether oder Alkohol scheidet sich das Emetin bei sehr langsamer Verdunstung in feinen, leicht zusammenklebenden, weissen Blättchen aus, beim raschen Verdunsten fällt es in Gestalt eines feinen, weissen Pulvers nieder. Lässt man eine concentrirte Lösung der Base in Petroleumäther oder Aether auf einem Filter langsam verdunsten, so effloresciren an den Rändern äusserst zarte, aus kleinen Nadeln bestehende, weisse Krusten von schwach alkalischer Reaction. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser (1:1000), Petroleumäther und Benzol. Sein Geschmack ist herb und bitter. Es schmilzt bei 68° C. Durch Einwirkung des Sonnenlichts nimmt es rasch eine gelbe Färbung an. Concentrirte Schwefelsäure löst das reine Emetin ohne Färbung auf; durch eine frisch bereitete, gesättigte Lösung von Ammoniummolybdat in concentrirter Schwefelsäure wird es braun gefärbt, fügt man jedoch zu dem Gemisch rasch einen Tropfen concentrirter Salzsäure zu, so tritt alsbald eine tief blaue

---

ist. Die Salze der Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure sind krystallinisch, die der Essigsäure und Schwefelsäure amorph.

Das Cephaëlin krystallisirt aus Aether in farblosen, bei 96 bis 98° C. schmelzenden Nadeln, die schwer löslich in Aether, leicht löslich in siedendem Petroleumäther sind. Die Salze des Cephaëlins sind nicht krystallisirbar.

Färbung ein*). Die allgemeinen Alkaloidreagentien fällen die Lösungen des Emetins noch in starker Verdünnung. Die Salze des Emetins, welche mit Ausnahme des gerbsauren und salpetersauren in Wasser leicht löslich sind, zeichnen sich nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Aus den wässerigen Lösungen derselben wird die Base durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt. Das Emetin ist ein tertiäres Diamin.

Zur Bestimmung des Emetingehalts der *Radix Ipecacuanhae* bringe man nach C. C. Keller 12 g des feinen, zuvor bei 100° C. getrockneten Pulvers in eine trockne, 200 ccm fassende Flasche, übergiesse dasselbe mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, schüttle um, füge 10 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. zu und schüttle $^1/_2$ Stunde lang. Hierauf setze man noch 10 ccm Wasser zu, schüttle um und wäge 100 g der vollständig klaren Lösung (= 10 g Ipecacuanhapulver) in einen Scheidetrichter. Letztere Flüssigkeit ist alsdann dreimal mit einprocentiger Salzsäure (25, 15 und 10 ccm) auszuschütteln, diese Auszüge sind hierauf durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Scheidetrichter zu filtriren, letzteres mit wenig Wasser nachzuwaschen, diese Auszüge mit Ammoniak alkalisch zu machen und dreimal mit etwa 30 g einer Mischung aus 3 Gewthln. Chloroform und 2 Gewthln. Aether auszuschütteln. Diese Alkaloidlösungen sind durch ein kleines, mit Aether befeuchtetes Filter in ein kleines Kölbchen zu filtriren, der Chloroform-Aether ist alsdann bis auf ein Drittel abzudestilliren, hierauf sind 12 ccm $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure oder $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (= 120 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure) und 50 ccm Wasser zuzusetzen und nach dem Umschwenken die Reste des Chloroform-Aethers zu verjagen. Nach dem Erkalten fülle man die Alkaloidlösung auf 100 ccm auf und titrire in 50 ccm (= 5 g Ipecacuanha), nach vorheriger Verdünnung mit 50 ccm Wasser, den Säureüberschuss mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge (Jodeosin als Indicator, s. S. 1284) zurück. Unter Annahme der Emetinformel von Kunz würden zur Neutralisation von 1 Mol. $C^{30}H^{40}N^2O^5$ 2 Mol. HCl oder 1 Mol. H^2SO^4 erforderlich sein; 1 ccm der zur Sättigung verbrauchten $^1/_{100}$-Normal-Salz- oder Schwefelsäure würde somit 0,00254 g $C^{30}H^{40}N^2O^5$ entsprechen. Gutes Ipecacuanhapulver enthält über 2 Proc. Alkaloide.

Basen der Granatwurzelrinde.

Punicin, Isopunicin, Pseudopunicin, Methylpunicin.

Die Rinde der Wurzel und des Stammes von *Punica Granatum*, welche als Bandwurmmittel arzneiliche Verwendung findet, enthält nach den Untersuchungen von Tanret vier flüchtige, als Pelletierin, Isopelletierin, Pseudopelletierin und Methylpelletierin oder zweckentsprechender als Punicin, Isopunicin, Pseudopunicin und Methylpunicin bezeichnete Alkaloide, von denen drei flüssig sind und eins fest ist. Zur Darstellung dieser Basen extrahirt man die gepulverte, mit Kalkmilch vermischte Granatwurzelrinde, am geeignetsten in einem Verdrängungsapparat, mit Wasser, schüttelt den filtrirten Auszug wiederholt mit Chloroform aus und entzieht letzterem die aufgenommenen Basen durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Um

*) Nach Dragendorff wird das unreine Emetin, welches aus der mit Alkali versetzten Ipecacuanhawurzel durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wird, von concentrirter Schwefelsäure mit braungrüner, von Erdmann'schem Reagens mit grüner, von Froehde'schem Reagens mit schön rother, alsbald in Braungrün übergehender Farbe gelöst.

aus diesem Gemisch von Sulfaten die einzelnen Alkaloide von einander zu scheiden, versetzt man deren Lösung mit überschüssigem Natriumbicarbonat und schüttelt sie von Neuem mit Chloroform (A), welches unter diesen Bedingungen nur Pseudopunicin und Methylpunicin auflöst, aus. Nach vollständiger Entfernung dieser beiden Basen macht man die rückständige Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch und wiederholt das Ausschütteln mit Chloroform (B), welches alsdann das Punicin und das Isopunicin aufnimmt. Die weitere Trennung von Pseudopunicin und Methylpunicin wird derartig bewirkt, dass man den Chloroformauszug zunächst mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die hierdurch erhaltene Lösung mit einer zur vollständigen Sättigung ungenügenden Menge Alkali versetzt und sie alsdann abermals mit Chloroform ausschüttelt. Bei dieser Operation wird nur das Methylpunicin vom Chloroform aufgenommen, wogegen das Pseudopunicin in dem Rückstand verbleibt. Um das Methylpunicin jedoch im völlig reinen Zustand zu erhalten, ist es nöthig, diese Operation so oft zu wiederholen, bis das optische Drehungsvermögen dieser Base ein constantes geworden ist. Schliesslich ist das Alkaloid aus der Lösung seines Sulfats durch Aetzkali abzuscheiden, über Aetzkali zu trocknen und im Wasserstoffstrom zu destilliren. Das Pseudopunicin wird aus den von Methylpunicin befreiten Lösungen durch überschüssiges Aetzkali abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Aetherauszugs scheidet es sich in Krystallen aus, die durch Umkrystallisation aus Aether zu reinigen sind.

Das Punicin wird vom Isopunicin in der Weise getrennt, dass man das Sulfatgemisch, welches durch Ausschütteln des Chloroformauszugs (B) mit verdünnter Schwefelsäure resultirt, zur Trockne verdampft und den Verdampfungsrückstand auf dicken Lagen von Fliesspapier ausbreitet. Beim Liegenlassen an der Luft zerfliesst das Isopunicinsulfat und wird daher von dem Papier eingesogen, dagegen bleibt das luftbeständige Punicinsulfat als krystallinische Masse auf dem Papier zurück. Zur Abscheidung der freien Basen zersetzt man die von einander getrennten Sulfate durch Kalilauge, entwässert die Alkaloide durch geschmolzenes Aetzkali und destillirt sie endlich bei vermindertem Druck oder im Wasserstoffstrom.

Das Punicin: $C^8H^{15}NO$, auch Pelletierin zu Ehren des um die Entdeckung und die Kenntniss der Alkaloide hochverdienten Chemikers Pelletier genannt, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei Berührung mit der Luft begierig Sauerstoff absorbirt und in Folge dessen unter Braunfärbung verharzt. Es besitzt alkalische Reaction und einen eigenthümlichen, gewürzhaft-narkotischen Geruch. Obschon es bei gewöhnlichem Druck erst bei 195° C., unter 100 mm Druck bei 125° C. siedet, so verdampft es doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur und bildet daher bei der Berührung mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° 0,988. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Thln. Wasser; von Aether, Alkohol und Chloroform wird es in jedem Mengenverhältniss gelöst. Die freie Base vermag etwa ihr gleiches Gewicht Wasser zu lösen. Das Punicin hat stark basische Eigenschaften; es neutralisirt die Säuren vollständig und fällt viele Metallsalze. Die Salze des Punicins sind meist zerfliesslich. Das Sulfat besitzt das Rotationsvermögen $\alpha_{(D)} = -30^0$; bei 100° C. verliert die freie Base ihr Rotationsvermögen.

Das schwefelsaure und das gerbsaure Punicin werden als Bandwurmmittel arzneilich angewendet. Die käuflichen Präparate bestehen aus einem Gemisch der Salze der verschiedenen Granatwurzelrindenbasen.

Punicinsulfat: $(C^8H^{15}NO)^2H^2SO^4$, bildet im reinen Zustand eine weisse, krystallinische, nicht hygroskopische Masse, welche sehr leicht in Wasser löslich ist. Bei Berührung mit der Luft, sowie beim Verdampfen seiner Lösung nimmt es leicht saure Reaction und gelbbraune Farbe an.

Punicinhydrochlorid: $C^8H^{15}NO, HCl$, ist eine weisse, krystallinische, hygroskopische Masse. Mit Platinchlorid liefert es ein krystallisirbares Doppelsalz.

Punicintannat wird erhalten durch Fällung der Lösung von 1 Thl. Punicinsulfat mit 3,3 Thln. Gerbsäure, deren Lösung zuvor mit Ammoniak genau neutralisirt ist. Dasselbe bildet eine gelbbraune, amorphe Masse, welche schwer in Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich ist. Das käufliche Punicintannat oder Pelletierintannat besteht gewöhnlich aus einem Gemisch der Tannate der verschiedenen, in der Granatrinde enthaltenen Basen. Dasselbe wird gewonnen, indem man das bei der Punicindarstellung (s. oben) zunächst resultirende Sulfatgemisch mit Aetzkalilauge versetzt, die freien Basen mit Chloroform ausschüttelt und den nach dem Abdestilliren verbleibenden öligen Rückstand (1 Thl.) mit Tannin (3 Thln.), welches in Alkohol gelöst ist, bei mässiger Wärme eintrocknet.

Isopunicin: $C^8H^{15}NO$ (Isopelletierin), ist eine optisch inactive Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften dem Punicin äusserst ähnlich ist. Der Siedepunkt, das specifische Gewicht und die Löslichkeitsverhältnisse desselben stimmen mit denen des Punicins überein.

Methylpunicin: $C^9H^{17}NO$ (Methylpelletierin), bildet eine farblose, bei 215° C. siedende Flüssigkeit, welche bei 12° C. sich in der 25fachen Menge Wasser löst. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Seine Salze sind sehr hygroskopischer Natur. Das Hydrochlorid ist rechtsdrehend; $\alpha_{(D)} = + 22^0$.

Pseudopunicin: $C^9H^{15}NO + 2H^2O$ oder $C^8H^{11}(OH)N.CH^3 + 2H^2O$ (Pseudopelletierin, Granatonin), findet sich besonders in der Rinde des Stammes, weniger in der der Wurzel. Es bildet farblose, bei 48° C. schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Es siedet bei 246° C. Seine Salze sind meist krystallisirbar. Die Lösungen des Pseudopunicins lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Pseudopunicin ist eine tertiäre Base. Die Verbindung $C^9H^{15}NO.CH^3J$ zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$ und ein bei 197° C. siedendes Oel: $C^8H^{10}O$, welches bei der Oxydation Phenylglyoxylsäure: $C^6H^5.CO—CO.OH$ (s. S. 966), liefert. Durch Natrium wird das Pseudopunicin in alkoholischer Lösung in Granatolin: $C^8H^{13}(OH)N.CH^3$, verwandelt; weisse, federartige, bei 100° C. schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 140° C. geht das Granatolin in das flüssige, bei 186° C. siedende Granatenin: $C^8H^{12}N.CH^3$, bei vorsichtiger Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ in das, in farblosen, bei 134° schmelzenden Nadeln krystallisirende Norgranatolin: $C^8H^{13}(OH)NH$, über. Letzteres liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin: C^5H^5N. Das Granatolin steht in naher Beziehung zum Tropin (s. S. 1332).

Wird das Granatenin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 240° C. erhitzt, so wird es in Granatanin: $C^8H^{14}N.CH^3$, und in Norgranatanin: $C^8H^{14}.NH$, verwandelt. Ersteres bildet eine campherartige, bei 49 bis 50° C. schmelzende Masse, letzteres weisse, bei 50 bis 60° C. schmelzende Nadeln. Bei der Destillation mit Zinkstaub geht das salzsaure Norgranatanin in α-Propylpyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$ (s. S. 1266), über.

Zur Bestimmung der Alkaloide in der Granatrinde bringe man 15 g des groben, zuvor bei 100° C. getrockneten Pulvers in eine 250 ccm fassende Flasche, füge 100 g Aether und 50 g Chloroform, und, nach dem Umschütteln, 15 g Salmiakgeist von 10 Proc. zu. Hierauf schüttle man die Mischung $^1/_2$ Stunde lang, setze sie eine Stunde lang, unter zeitweiligem Umschütteln, bei Seite, filtrire 100 g der klaren Aether-Chloroformlösung (= 10 g Granatrinde) durch ein kleines, trocknes Filter in ein Kölbchen, destillire den Chloroform-Aether bis auf ein Drittel ab und füge 15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zu. Nach öfterem Umschwenken verdunste man den Rest des Chloroform-Aethers, filtrire die restirende Lösung durch ein kleines Filter in eine 100 ccm fassende Flasche und wasche Kölbchen und Filter mit wenig Wasser sorgfältig nach. Die so gewonnene Alkaloidlösung ist hierauf mit Ammoniak zu übersättigen, mit 50 g Aether und 25 g Chloroform zu versetzen und $^1/_2$ Stunde lang zu schütteln und von der klaren Aether-Chloroformlösung 60 g (= 8 g Granatrinde) durch ein kleines, trocknes Filter in ein Kölbchen abzufiltriren. Der Chloroform-Aether ist alsdann wieder bis auf ein Drittel abzudestilliren, hierauf sind 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salz- oder Schwefelsäure zuzufügen und ist schliesslich, nach öfterem Umschwenken, der Rest des Chloroform-Aethers zu verdunsten. Die auf diese Weise gewonnene Alkaloidlösung ist alsdann mit 50 ccm Wasser zu verdünnen, durch ein kleines, angefeuchtetes Filter in eine 250 ccm fassende Stöpselflasche zu filtriren, Kölbchen und Filter sind mit Wasser gut nachzuwaschen, bis das Filtrat etwa 100 ccm beträgt, und ist endlich der Säureüberschuss mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Jodeosin als Indicator (s. S. 1284), zurückzutitriren. Jedes Cubikcentimeter der zur Sättigung der Granatrindenalkaloide verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Salz- oder Schwefelsäure entspricht 0,01475 g Alkaloid (Mittelwerth der vier Alkaloide).

Theobromin: $C^7H^8N^4O^2$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$.

Das Theobromin ist im Jahre 1841 von Woskresensky in den Cacaobohnen, den Samen von *Theobroma Cacao* entdeckt, jedoch erst von Glasson (1847) näher untersucht worden.

In den Cacaobohnen findet sich das Theobromin vorwiegend in den Cotyledonen (1,0 bis 1,6 Proc.), in geringerer Menge dagegen in den Schalen (0,3 Proc.). Ein Theil des in den Cacaobohnen vorkommenden Theobromins scheint in denselben in Gestalt eines leicht zersetzbaren Glycosids vorhanden zu sein. Auch in der *Pasta Guarana*, sowie in dem sogenannten Himalayathee scheint, neben Coffeïn, Theobromin in geringer Menge vorzukommen. Die Colanüsse enthalten 0,023 Proc. Theobromin.

Darstellung. Behufs Gewinnung des Theobromins befreit man Cacaobohnen oder käufliche Cacaomasse zunächst durch Auspressen möglichst von Fett (s. S. 616), verwandelt die entfettete Masse alsdann in ein feines Pulver, mischt letzteres mit dem halben Gewicht gelöschten Aetzkalks und kocht hierauf das Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zwei- bis dreimal mit der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol von 80 Proc. aus. Nach dem Erkalten des nahezu farblosen Filtrats scheidet sich bereits ein beträchtlicher Theil des extrahirten Theobromins als weisses, krystallinisches Pulver ab. Der noch in Lösung gebliebene Rest des Alkaloids scheidet sich nach dem Abdestilliren des Alkohols und schliesslichen Eindampfen der zurückbleibenden, filtrirten Flüssigkeit auf ein kleines Volum als eine schwach gefärbte, pulverige Masse aus. Das auf diese Weise gewonnene Theobromin kann durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser oder aus siedendem Alkohol von 80 Proc. leicht gereinigt werden.

Künstlich wird das Theobromin erhalten durch 12stündiges Erhitzen von Xanthinblei: $C^5H^2PbN^4O^2$ mit Jodmethyl auf 100° C.:

$$C^5H^2PbN^4O^2 + 2CH^3J = C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2 + PbJ^2.$$

Das Theobromin kann auf Grund dieser Bildungsweise als Dimethylxanthin aufgefasst werden.

Eigenschaften. Das Theobromin bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver von bitterem, jedoch nur langsam hervortretendem Geschmack. Es sublimirt bei 290° C. grösstentheils unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. 1 Thl. Theobromin bedarf zur Lösung 1690 Thle. Wasser von 17° C., 148,5 Thle. Wasser von 100° C., 4284 Thle. absoluten Alkohols von 17° C., 422,5 Thl. siedenden absoluten Alkohols und 105 Thle. siedenden Chloroforms. In siedendem Alkohol von 80 Proc. ist es weit leichter löslich als in siedendem absolutem Alkohol. Die Lösungen des Theobromins zeigen neutrale Reaction und sind optisch inactiv.

Durch Kochen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 wird das Theobromin unter Bildung von Monomethylparabansäure: $C^3H(CH^3)N^2O^3$, und Methylamin zersetzt. Letztere Säure, welche sich in farblosen, bei 148 bis 149° C. schmelzenden Krystallen abscheidet, wird in beträchtlicherer Menge bei der Oxydation des Theobromins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gebildet; als weitere Oxydationsproducte treten hierbei auf: Ammoniak, Methylamin und Kohlensäureanhydrid. Wird das Theobromin mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses des Oxydationsmittels erhitzt, so zersetzt es sich in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Amalinsäure (siehe Coffeïn). Rauchende Salzsäure spaltet das Theobromin in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin: $C^3H^7NO^2$ (siehe S. 385), wenn sie damit sechs Stunden lang auf 240 bis 250° erhitzt wird. Die gleiche Zersetzung erleidet das Theobromin, wenn es anhaltend mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat gekocht wird. Leitet man zu Theobromin, welches in Wasser suspendirt ist, so lange Chlor, bis keine Wärmeentwickelung mehr stattfindet, so scheiden sich bei genügender Concentration allmälig Krystalle von Monomethylparabansäure (s. oben) aus, während salzsaures Methylamin sich in der Lösung befindet. Dampft man 1 Thl. Theobromin mit etwa 100 Thln. Chlorwasser oder die Lösung des Theobromins in verdünnter Salzsäure mit etwas Kaliumchlorat im Wasserbad rasch zur Trockne ein, so verbleibt ein rothbraun gefärbter Rückstand, welcher, mit Ammoniak in Berührung gebracht, eine schön purpurviolette Färbung annimmt. Diese, zur Erkennung des Theobromins dienende Reaction gelingt am besten, wenn die Chlorwasserlösung des Theobromins so rasch wie möglich, und zwar nicht unter 100°, eingedampft, und der Rückstand nur mit sehr wenig Ammoniak in Berührung gebracht wird. Zu diesem Zweck deckt man das Schälchen, in welchem sich obiger Verdampfungsrückstand befindet, mit einer Glasplatte zu, die man mit einem Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit befeuchtet hat.

Wirkt Kaliumchlorat und Salzsäure auf Theobromin ein, so wird Methylamin, Methylalloxan: $C^4H(CH^3)N^2O^4 + H^2O$ und Apotheobromin: $C^6H^5N^3O^5$, gebildet. Das Apotheobromin ist ein weisses, krystallinisches, bei 185° C. schmelzendes Pulver, welches in kaltem Wasser nur wenig löslich ist und beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung zersetzt wird. Durch directes Zusammenbringen mit wasserfreiem Brom wird das Theobromin in Monobromtheobromin: $C^7H^7BrN^4O^2$, verwandelt. Letzteres bildet ein weisses, krystallinisches, gegen 310° C. schmelzendes Pulver, welches kaum in Wasser, leicht in heissem Eisessig und in verdünnter Kalilauge löslich ist. Erhitzt man das Monobromtheobromin (50 g) bei Luftabschluss acht Stunden

lang mit Normal-Kalilauge (580 ccm) im Wasserbad, so scheidet Salzsäure aus dieser Lösung δ-Dimethylharnsäure: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^3$, als ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver ab.

Das Theobromin trägt gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und den einer schwachen Säure. Die Verbindungen mit Säuren sind zwar meist krystallisirbar, jedoch nur wenig beständig; schon durch Wasser, oder, wenn die betreffende Säure eine flüchtige ist, durch Erhitzen auf 100° C. erleiden sie eine theilweise Zersetzung in Base und freie Säure.

Das Theobrominhydrochlorid: $C^7H^8N^4O^2, HCl + H^2O$, bereitet durch Auflösen des Theobromins in heisser, concentrirter Salzsäure, bildet farblose, rosettenartig gruppirte, nadelförmige Krystalle. Mit Platinchlorid und mit Goldchlorid verbindet sich das Theobrominhydrochlorid zu gut krystallisirenden Doppelsalzen: $(C^7H^8N^4O^2, HCl)^2 + PtCl^4 + 4H^2O$ *) und $C^7H^8N^4O^2, HCl + AuCl^3$. Das Theobrominhydrobromid: $C^7H^8N^4O^2, HBr + H^2O$, scheidet sich in durchsichtigen, farblosen, tafelförmigen Krystallen aus. Versetzt man eine Lösung des Theobromins in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung, so scheiden sich allmälig weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln der Verbindung $C^7H^8N^4O^2, HNO^3 + AgNO^3$ aus. Löst man dagegen das Theobromin in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und fügt alsdann Silbernitratlösung zu, so scheidet sich bei längerem Kochen weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Theobrominsilber: $C^7H^7AgN^4O^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$, aus.

Das Theobromin findet in Gestalt einiger Doppelsalze arzneiliche Anwendung. Ueber die Bestimmung desselben im Cacao s. S. 1463.

Theobrominnatrium-Natriumsalicylat: $C^7H^7NaN^4O^2 + C^6H^4(OH)CO.ONa$, Diuretin, wird durch Lösen von Theobromin in einer berechneten Menge Natronlauge und Eindampfen dieser Lösung mit einer äquivalenten Menge Natriumsalicylat zur Trockne bereitet. Das Diuretin bildet ein weisses, geruchloses, süsssalzig und zugleich etwas laugenhaft schmeckendes Pulver, welches sich mit alkalischer Reaction leicht in Wasser löst. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett; Salzsäure scheidet daraus Salicylsäure und allmälig auch Theobromin aus.

Zur annähernden Bestimmung des Theobromingehalts löse man 2 g Diuretin in 10 ccm Wasser, füge dieser Lösung so viel Normal-Salzsäure zu, dass blaues Lackmuspapier ganz schwach geröthet wird, setze alsdann noch einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu und lasse die Mischung unter zeitweiligem Umrühren drei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das ausgeschiedene Theobromin werde alsdann auf einem gewogenem Filter von 8 cm Durchmesser gesammelt, zweimal mit je 10 ccm kalten Wassers ausgewaschen, hierauf getrocknet und gewogen. Die auf diese Weise ermittelte Theobrominmenge betrage wenigstens 0,8 g.

Theobrominlithium-Lithiumsalicylat: $C^7H^7LiN^4O^2 + C^6H^4(OH)CO.OLi$, Uropherin, wird entsprechend dem Diuretin, unter Anwendung von Lithiumhydroxyd und Lithiumsalicylat, bereitet. Weisses, in 5 Thln. Wasser lösliches Pulver.

Theophyllin: $C^7H^8N^4O^2 + H^2O$, ist in geringer Menge in den Rückständen von der Coffeïndarstellung aus Thee enthalten. Es bildet dünne, monokline Tafeln, welche bei 264° C. schmelzen. Es löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Beim Eindampfen mit Chlorwasser verbleibt

*) Bisweilen scheidet es sich auch in Krystallen aus, die $5H^2O$ enthalten.

ein scharlachrother Rückstand, der sich durch wenig Ammoniak violett färbt. Durch Salzsäure und Kaliumchlorat wird das Theophyllin zu Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$ (siehe Coffeïn), oxydirt. Aus Theophyllinsilber und Jodmethyl entsteht Coffeïn. Ueber die Synthese des Theophyllins siehe Coffeïn.

Coffeïn: $C^5H^{10}N^4O^2 + H^2O$ oder $C^5H(CH^3)^3N^4O^2 + H^2O$.

Moleculargewicht: 212.

(In 100 Theilen, C: 45,28; H: 4,72; N: 26,41; O: 15,09; H^2O: 8,50.)

Syn.: *Coffeïnum*, Caffeïn, Theïn, Guaranin, Methyltheobromin, Trimethylxanthin.

Geschichtliches. Das Coffeïn ist fast gleichzeitig von Runge (1820), von Robiquet (1821) und von Pelletier und Caventou (1821) im Kaffee entdeckt worden. Mulder (1837) und unabhängig davon Jobst (1838) wiesen die Identität des von Oudry (1827) und von Günther (1837) aus Thee dargestellten Theïns mit Coffeïn nach. Das von Martius (1825) aus der *Pasta Guarana* abgeschiedene Guaranin wurde im Jahre 1840 von Berthemot und Dechastelus als Coffeïn erkannt. Das Vorkommen des Coffeïns im Paraguaythee entdeckte Stenhouse (1843), das Vorkommen desselben in der Colanuss Attfield (1865). Die Ueberführung des Theobromins in Coffeïn lehrte Strecker im Jahre 1861. Die Zusammensetzung dieses Alkaloids ermittelten zuerst Liebig und Pfaff (1832).

Vorkommen. Die beträchtlichsten Mengen von Coffeïn (2,8 bis 5 Proc.) sind in der Guaranapaste, einer aus den zerquetschten Samen der *Paullinia sorbilis* in Südamerika geformten Masse, enthalten. In den Kaffeebohnen*),

---

*) Bei dem Rösten erleiden die Kaffeebohnen qualitativ und quantitativ eine wesentliche Veränderung. Die hornartige Beschaffenheit derselben geht in Folge einer bedeutenden Volumvermehrung verloren, die Oberfläche nimmt durch den Austritt des in dem Innern enthaltenen Fetts einen gewissen Glanz an, der herbe, adstringirende Geschmack verschwindet und wird durch ein eigenartiges, auch durch den Geruch wahrzunehmendes Aroma ersetzt. Der Gewichtsverlust, welchen die Kaffeebohnen bei dem Rösten erleiden, beträgt 20 bis 25 Proc. Das hygroskopische Wasser entweicht hierbei fast vollständig, der vorhandene Zucker wird zum grössten Theil in Caramel verwandelt, ebenso erleiden die Cellulose, die Kaffeegerbsäure und auch das Fett mehr oder minder tief greifende Zersetzung. Die Röstproducte enthalten ausser Wasser, Kohlensäureanhydrid und Essigsäure 0,48 Proc. Palmitinsäure, 0,18 bis 0,28 Proc. Coffeïn, 0,04 bis 0,05 Caffeol, sowie geringe Mengen von Hydrochinon, Methylamin, Pyridin und Pyrrol.

Das Caffeol: $C^8H^{10}O^2$, welches im hohen Maasse das Aroma des Kaffees besitzt, ist ein farbloses, bei 195 bis 197° C. siedendes Oel. Bei der Oxydation liefert es Salicylsäure.

Die Durchschnittszusammensetzung des naturellen (a) und gerösteten (b) Kaffees ist in Procenten:

	Wasser	Asche	in Wasser lösliche Bestandtheile	Coffeïn	Fett	Zucker	Stickstoff
a.	10 bis 11	4,0	32 bis 35	1,0 bis 1,5	12,6	9 bis 11	2,0
b.	1,5 „ 3	4,8	25 „ 30	1,0 „ 1,5	13,6	0,5 „ 1	2,0

Die künstlichen Kaffeebohnen, welche aus gebranntem Mehl, gerösteten Lupinen und etwas Colanuss hergestellt werden, unterscheiden sich von den echten, dass sie in Aether sofort untersinken, während die echten in Folge ihres Fettgehalts

den Samen von *Coffea arabica*, kommt es bis zu 2 Proc. vor, jedoch ist es auch in dem Fruchtfleisch, den Samendecken, sowie in den Blättern (bis 1,25 Proc.) des Kaffeebaums enthalten. In den Theeblättern, den Blättern von *Thea chinensis* und *Th. Bohea*, beträgt der Gehalt an Coffeïn 1,3 bis 3,5 Proc.; einzelne Sorten (Perlthee, Himalayathee) enthalten sogar bis 4 Proc. Der Paraguaythee (Maté), die Blätter und Zweigspitzen von *Ilex paraguayensis*, enthalten 0,5 bis 1 Proc., die sogenannten Cola- oder Gurunüsse, die Samen von *Cola acuminata*, 2,4 Proc. Coffeïn. Ein Theil des in den Colanüssen vorkommenden Coffeïns ist darin in Gestalt eines leicht zersetzbaren Glycosids: Colanin, enthalten. In den Cacaobohnen finden sich nur Spuren von Coffeïn. Auch in den Samen von *Gaertnera vaginata*, einer Loganiacee, in den Blättern von *Nux theifera*, sowie in dem sogenannten afrikanischen Negerkaffee (*Bessican-cu*) scheint Coffeïn vorzukommen.

In dem europäischen *Ilex aquifolium*, sowie in den Blättern der als Zierpflanze cultivirten Camelie und in dem sogenannten Cap- oder Buschthee (von *Cyclopia genistoides*) ist kein Coffeïn enthalten.

Darstellung. Zur Gewinnung des Coffeïns dient gewöhnlich der beim Sieben des Thees abfallende Staub, jedoch finden auch die Theeblätter selbst, sowie die Kaffeebohnen hierzu Verwendung. In den genannten Materialien kommt das Coffeïn, begleitet von Gerbsäure, vielleicht auch in Verbindung damit, vor. Um das Coffeïn hiervon zu trennen, extrahirt man die gepulverten Theeblätter oder Kaffeebohnen, letztere nach vorhergegangenem Rösten, vollständig mit kochendem Wasser, versetzt die colirten Auszüge mit Bleiessig im geringen Ueberschuss oder digerirt dieselben einige Zeit mit einer zur Bindung der Gerbsäure hinreichenden Menge von geschlämmter Bleiglätte und entfernt alsdann aus der filtrirten Flüssigkeit das vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff. Nach dem Absetzen des Schwefelbleis verdampft man die filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum und überlässt sie hierauf der Krystallisation. Die ausgeschiedene unreine Base ist nach Entfernung der Mutterlauge durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser, oder aus kochendem Alkohol, Benzol oder Chloroform, mit oder ohne Anwendung von Thierkohle, zu reinigen. Aus den letzten wässerigen Mutterlaugen lässt sich das noch gelöste Coffeïn durch Eindampfen zum Syrup und Ausziehen des Verdampfungsrückstands mit siedendem Benzol oder Chloroform abscheiden.

Die Darstellung des Coffeïns kann aus dem Thee oder Kaffee auch in der Weise bewirkt werden, dass man das gepulverte Material mit $^1/_4$ seines Gewichts Aetzkalk, der zuvor durch Besprengen mit Wasser in pulveriges Hydrat verwandelt ist, mischt und diese Masse alsdann mit heissem Alkohol von 80 Proc. erschöpft. Die erzielten Auszüge werden hierauf durch Destillation von Alkohol befreit, der Destillationsrückstand mit heissem Wasser verdünnt,

---

zunächst oben schwimmen. Durch Königswasser oder durch Salzsäure und Kaliumchlorat werden die echten Kaffeebohnen viel schneller entfärbt als die künstlichen.

Caramelisirte Kaffeebohnen (der im halbgaren Zustand mit Zucker oder Syrup versetzte Kaffee verliert beim Brennen um etwa 5 Proc. weniger an Gewicht, als der ohne Zucker gebrannte) färben kaltes Wasser sofort braun und geben an dasselbe 2 bis 8 Proc. lösliche Stoffe ab. Zu letzterer Bestimmung schüttle man 20 g ganzer gebrannter Kaffeebohnen in einem Literkolben fünf Minuten lang mit etwa 500 ccm Wasser, fülle dann zur Marke auf und filtrire sofort. Von dem Filtrat verdunste man 50 ccm in einem gewogenen Platinschälchen auf dem Wasserbad, trockne den Rückstand zwei Stunden lang bei 100° C., verasche und wäge wieder. Reiner, ungezuckerter Kaffee liefert hierbei nur 0,6 bis 0,8 Proc. an Extract.

nach vollständiger Klärung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett befreit und das klare Filtrat sodann zur Krystallisation eingedampft. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, zu pressen und aus siedendem Wasser, unter Zusatz von etwas reiner Thierkohle, umzukrystallisiren.

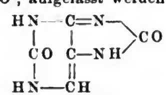
Um das Coffeïn künstlich darzustellen, erhitzt man Theobrominsilber: $C^7H^7AgN^4O^2$ (siehe S. 1456), welches zuvor bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet ist, im zugeschmolzenen Rohr mit einer genau äquivalenten Menge von Jodmethyl 24 Stunden lang auf 100° C. und kocht schliesslich das Reactionsproduct mit starkem Alkohol aus:

$$C^7H^7AgN^4O^2 + CH^3J = C^7H^7(CH^3)N^4O^2 + AgJ.$$

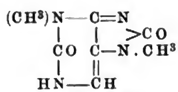
Glatter verläuft der Process, wenn man 1 Mol. Theobromin und 1 Mol. Kalihydrat in alkoholischer Lösung sechs Stunden lang mit Jodmethyl in einer verschlossenen Flasche auf 100° C. erhitzt. In entsprechender Weise lassen sich auch das Theophyllin (s. S. 1456) und das Heteroxanthin (s. S. 747) in Coffeïn verwandeln.

Die Synthese des Coffeïns ist von E. Fischer auch in folgender Weise bewirkt worden: Dimethylharnstoff: $CO(NH.CH^3)^2$, vereinigt sich mit Malonsäure: $CH^2(CO.OH)^2$, zu Dimethylmalonylharnstoff: $CO{<}^{N(CH^3).OC}_{N(CH^3).OC}{>}CH^2$, dessen Nitrosoverbindung durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure in Dimethyl-Uramil: $CO{<}^{N(CH^3).OC}_{N(CH^3).OC}{>}CH.NH^2$, übergeführt wird. Aus dieser Verbindung lässt sich leicht Dimethylmurexid, bezüglich Dimethylpseudoharnsäure darstellen (vergl. S. 745 u. f.), und aus letzterer durch Erhitzen mit Oxalsäure Dimethylharnsäure gewinnen. Zur Ueberführung der Dimethylharnsäure: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^3$, in das mit dem Theophyllin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$, identische Dimethylxanthin, wird dieselbe durch PCl^5 zunächst in Chlortheophyllin verwandelt, aus welchem sich durch Reduction mit Jodwasserstoff Theophyllin, bezüglich durch weitere Methylirung (s. oben) Coffeïn erhalten lässt.

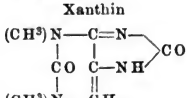
Das Coffeïn kann auf Grund dieser Bildungsweisen als Methyltheobromin, bezüglich, da das Theobromin als Dimethylxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$ (siehe S. 1455), anzusehen ist, auch als Trimethylxanthin: $C^5H(CH^3)^3N^4O^2$, aufgefasst werden:



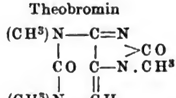
Xanthin



Theobromin



Theophyllin



Coffeïn.

Vom thierischen Organismus werden grössere Dosen von Coffeïn und Theobromin zum Theil unverändert, zum Theil als Methylxanthin: $C^5H^3(CH^3)N^4O^2$, durch den Harn wieder abgeschieden. Das Methylxanthin krystallisirt aus siedendem Wasser in mikroskopischen Säulen oder in Krusten. Dasselbe schmilzt gegen 310° C. Es löst sich in 1592 Thln. kalten und in 109 Thln. kochenden Wassers. Das Methylxanthin liefert die Weidel'sche Xanthinreaction (s. S. 747).

Eigenschaften. Das Coffeïn scheidet sich aus seinen Lösungen in weissen, langen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Liegen an der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassergehalts; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230,5° C., beginnt jedoch schon bei Temperaturen, die wenig über 100° C. liegen, in geringer Menge sich zu verflüchtigen und bereits bei 180° in farblosen Nadeln zu sublimiren. Es siedet bei 384° C. unter theilweiser Zersetzung. Sein Dampf ist ungefärbt. Bei 15° C. löst es sich in circa 80 Thln. Wasser zu einer wenig bitter schmeckenden, neutral reagirenden, optisch inactiven Flüssigkeit. In kochendem Wasser ist das Coffeïn sehr leicht (1 : 2) löslich; die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. An Alkohol von 90 bis 91 Proc. erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur etwa 50 Thle., an Aether von 0,725 specif. Gewicht 540 Thle., an Chloroform 9 Thle. zur Lösung. In absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther ist es nur wenig löslich.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen bei gewöhnlicher Temperatur das Coffeïn ohne Färbung auf. Kocht man das Coffeïn mit der drei- bis vierfachen Menge starker Salpetersäure, so wird es unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt; dampft man die hierbei resultirende gelbe Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne ein, so verbleibt ein rothgelber Rückstand, welcher in Folge seines Gehalts an Amalinsäure (s. unten) bei der Berührung mit Ammoniak eine schön purpurrothe Farbe annimmt. Wird das Coffeïn mit Salpetersäure so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Verdampfen einen weissen, sich mit Ammoniak nicht mehr roth färbenden Rückstand liefert, so scheidet sich aus der genügend concentrirten Lösung Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, aus; die Mutterlauge enthält die Nitrate des Ammoniums und Methylamins. In reichlicherer Menge wird das Cholestrophan neben Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Methylamin gebildet, wenn das Coffeïn mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen wird:

$$C^8H^{10}N^4O^2 + 3O + 2H^2O = C^3(CH^3)^2N^2O^3 + 2CO^2 + NH^3 + NH^2.CH^3.$$

Das Cholestrophan oder die Dimethylparabansäure: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, bildet breite, farblose, silberglänzende, bei 145 bis 146° C. schmelzende Blätter, welche sich in 53,4 Thln. Wasser von 20° C., sehr leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Schon bei 100° sublimirt das Cholestrophan ohne Zersetzung. Beim Erwärmen mit Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten zerfällt es in Oxalsäure und in Dimethylharnstoff.

Wird Coffeïn sechs Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 240° C. erhitzt, so zerfällt es in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin: $C^3H^7NO^2$ (s. S. 385):

$$C^8H^{10}N^4O^2 + 6H^2O = 2CO^2 + NH^3 + 2NH^2.CH^3 + CH^2O^2 + C^3H^7NO^2.$$

Leitet man in einen auf 50° C. erwärmten dicken, wässerigen Brei von Coffeïn Chlorgas ein, so wird anfänglich Chlorcoffeïn: $C^8H^9ClN^4O^2$, später, neben Methylamin und Chlorcyan, Amalinsäure: $C^{12}H^{14}N^4O^8$, und endlich Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, gebildet. Dampft man die Lösung des Reactionsproducts ein, so scheidet sich zunächst die Amalinsäure, später das Chlorcoffeïn und schliesslich das Cholestrophan ab.

Die Amalinsäure oder das Tetramethylalloxantin: $C^{12}H^{14}N^4O^8$ oder $C^8(CH^3)^4N^4O^7 + H^2O$, durch Abdampfen der durch Einwirkung von Chlor auf Coffeïn gewonnenen Lösung, Auskochen des Rückstands mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus siedendem Wasser

dargestellt, bildet farblose, an der Luft sich leicht roth färbende Krystalle, welche schwer löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol sind. Bei Berührung mit Ammoniak nimmt die Amalinsäure eine purpurrothe, beim Befeuchten mit ätzenden Alkalien eine blaue Farbe an. Mit Eisenoxydulsalz und ätzenden Alkalien färbt sie sich indigblau. Sie färbt, ähnlich wie das Alloxantin (s. S. 744), die Haut roth. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser wird die Amalinsäure in Kohlensäureanhydrid und Dimethyloxamid: $C^2O^2(NH.CH^3)^2$, verwandelt. Bei der trocknen Destillation liefert die Amalinsäure unter anderen Producten Desoxyamalinsäure: $C^6H^7N^2O^3$.

Auf der Bildung von Amalinsäure beruht auch die folgende, zur Erkennung des Coffeïns gewöhnlich verwendete Reaction: Coffeïn, mit etwa der zehnfachen Menge officinellen Chlorwassers übergossen und damit derartig im Wasserbad erwärmt, dass die Flüssigkeit allmälig verdunstet, hinterlässt einen rothbraunen Rückstand, welcher bei Berührung mit wenig Ammoniak (vergl. S. 1455) eine schön purpurviolette Färbung annimmt.

Fügt man bei 50^0 C. zu mit Salzsäure versetztem Coffeïn (5 g) allmälig so viel Kaliumchlorat (1,9 g), dass die Menge des wirksamen Chlors 2 Atomen Sauerstoff äquivalent ist, so wird Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$, und Apocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, gebildet.

Das Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$, krystallisirt in farblosen, verwitternden Tafeln, welche leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und in Aether sind. Seine Lösung färbt die Haut, ebenso Holz und Leinwand roth. Mit Eisenoxydulsulfat und wenig Ammoniak liefert es eine indigblaue Färbung. Schon bei 100^0 C. wird es unter Braunfärbung zersetzt. Schwefelwasserstoff führt es in wässeriger Lösung, unter Abscheidung von Schwefel, in Amalinsäure über.

Das Apocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, bildet prismatische, bei 147 bis 148^0 C. schmelzende Krystalle, welche leicht in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind. Beim Kochen mit Wasser geht es unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid in das leicht lösliche Hypocoffeïn: $C^6H^7N^3O^3$, über, eine schwache Säure, welche sich in farblosen, bei 181^0 C. schmelzenden Krystallen abscheidet; durch längeres Kochen ihrer Lösung wird sie in Caffursäure: $C^6H^9N^3O^4$, verwandelt. Letztere Verbindung bildet farblose, bei 210 bis 220^0 C. schmelzende tafelförmige Krystalle, die durch Kochen mit Bleiessig in Mesoxalsäure: $C^3H^4O^6$, Methylamin: $NH^2.CH^3$, und Methylharnstoff: $C^2H^6N^2O$, gespalten werden. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150^0 C. oder beim gelinden Erwärmen mit Barytwasser geht das Hypocoffeïn in Caffolin: $C^5H^9N^3O^2$, über, welches aus Wasser in langen, bei 194 bis 196^0 C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Caffolin verbindet sich nicht mit Säuren, sondern nur mit Basen.

Wird Coffeïn (10 g) mit trocknem Brom (50 g) zusammengebracht, so entsteht zunächst ein Additionsproduct $C^8H^{10}N^4O^2Br^2$. Destillirt man nach 12stündiger Einwirkung das überschüssige Brom ab und erhitzt den Rückstand allmälig auf 150^0 C., so resultirt Monobromcoffeïn: $C^8H^9BrN^4O^2$, als eine weisse, krystallinische, bei 206^0 C. schmelzende Masse, welche schwer löslich in Wasser und Alkohol, aber ziemlich leicht löslich in heisser Essigsäure und Salzsäure ist. Durch Erhitzen des Monobromcoffeïns mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks auf 130^0 C. wird Amidocoffeïn: $C^8H^9(NH^2)N^4O^2$, gebildet. Feine, in Wasser und Alkohol schwer lösliche, oberhalb 360^0 schmelzende, sublimirbare Krystalle. Setzt man eine mit Jodwasserstoffsäure stark angesäuerte Lösung von Coffeïn in verdünntem Alkohol einige Zeit lang

der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so scheiden sich allmälig grüne, metallisch glänzende Prismen von jodwasserstoffsaurem Jodcoffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2J^2$, HJ + $1\frac{1}{2}H^2O$, aus. Jodmethyl führt das Coffeïn in das gut in triklinen Tafeln krystallisirende Coffeïnmethyljodid: $C^8H^{10}N^4O^2.CH^3J + H^2O$, über, wenn es mit der entwässerten Base einige Stunden auf 130° C. erhitzt wird. Durch Erhitzen auf 190° C. zerfällt das Coffeïnmethyljodid in seine Componenten: CH^3J und $C^8H^{10}N^4O^2$. Durch feuchtes Silberoxyd wird es in Coffeïnmethylhydroxyd: $C^8H^{10}N^4O^2.CH^3.OH + H^2O$, übergeführt, welches beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zu einer strahlig-krystallinischen, in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslichen, in Aether und Petroleumäther fast unlöslichen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Aether geht das Coffeïnmethylhydroxyd in feine Nadeln über, die wasserhaltig bei 90 bis 91° C., wasserfrei bei 137 bis 138° C. schmelzen.

Kocht man das Coffeïn längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat, so scheidet sich Baryumcarbonat aus und wird Coffeïdin: $C^7H^{12}N^4O$, welches in Lösung bleibt, gebildet:

$$C^8H^{10}N^4O^2 + Ba(OH)^2 = BaCO^3 + C^7H^{12}N^4O.$$

Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mittelst verdünnter Schwefelsäure scheidet sich bei genügender Concentration, besonders auf Zusatz von Alkohol, das Sulfat der neuen Base: $C^7H^{12}N^4O, H^2SO^4$, in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus. Aus der concentrirten wässerigen Lösung des Coffeïdinsulfats wird durch festes Aetzkali das freie Coffeïdin nur zum Theil, und zwar in öligen Tropfen, ausgeschieden; ein anderer Theil davon verbleibt in der wässerigen Lösung, der er durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden kann.

Das Coffeïdin: $C^7H^{12}N^4O$, bildet anfänglich eine ölige, neutral reagirende, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche jedoch allmälig zu einer seidenglänzenden, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, die zum Theil gut krystallisiren. Wird es anhaltend mit Barythydratlösung gekocht, so wird es schliesslich vollständig in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin (s. S. 385) zerlegt.

Beim Erhitzen mit Aetzkali in alkoholischer Lösung wird das Coffeïn ebenfalls in Coffeïdin verwandelt, wird es dagegen mit Aetzkali geschmolzen oder mit Natronkalk erhitzt, so findet unter Entwickelung von Ammoniak und Methylamin tiefer greifende Zersetzung statt. Lässt man das mit Wasser angerührte Coffeïn mit starker Kalilauge bei 30° C. so lange stehen, bis die Mischung klar geworden ist und säuert dann dieselbe durch Essigsäure an, so scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat (ein Ueberschuss ist zu vermeiden) ein blauer Niederschlag von coffeïdincarbonsaurem Kupfer: $(C^8H^{11}N^4O^3)^2Cu$, aus. Durch Zerlegen mit H^2S und Eindampfen der filtrirten Lösung wird die Coffeïdincarbonsäure: $C^8H^{12}N^4O^3$, als eine sauer reagirende, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, wenig krystallinische Masse erhalten. Durch Kochen mit Wasser zerfällt die Coffeïdincarbonsäure in CO^2 und Coffeïdin. Auch bei der Einwirkung von Barytwasser auf Coffeïdin (s. oben) wird Coffeïdincarbonsäure intermediär gebildet.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Coffeïn in verdünnter, angesäuerter Lösung (1:1000) nur durch Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure (namentlich bei Gegenwart von freier Schwefelsäure), Gerbsäure, Wismuthjodid-Jodkalium und Jod-Jodkalium gefällt. Quecksilberjodid-Jodkalium,

Platinchlorid und Goldchlorid bewirken nur in concentrirter Coffeïnlösung eine Fällung. Chloroform, Benzol und Amylalkohol nehmen das Coffeïn aus saurer Lösung vollständig auf, wenn sie wiederholt damit geschüttelt werden, während es durch Petroleumäther weder der sauren noch der alkalischen Lösung entzogen wird.

Anwendung. Das Coffeïn findet wegen seiner anregenden und belebenden Wirkung, die es auf das Nervensystem ausübt, arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Coffeïns ergiebt sich zunächst durch das Aeussere — es bilde lange, weisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln — und durch die vollständige Flüchtigkeit. In der 10fachen Menge kochenden Wassers löse es sich zu einer klaren, farblosen, neutral reagirenden Flüssigkeit auf, die auch auf Zusatz von Ammoniak keine Färbung erleide. Auch beim Durchfeuchten mit concentrirter Schwefelsäure und mit concentrirter Salpetersäure erleide es keine Färbung: fremde Alkaloide, Salicin, Zucker etc.

Zur quantitativen Bestimmung des Coffeïns im Kaffee und im Thee extrahire man eine gewogene Menge (5 bis 10 g) des fein gepulverten Untersuchungsmaterials so oft mit der 20fachen Menge kochenden Wassers je $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbad, bis die Auszüge nicht mehr gefärbt erscheinen, dampfe alsdann die colirten heissen Auszüge bis auf etwa 400 ccm ein, fälle hierauf mit Bleiessig im geringen Ueberschuss, filtrire, wasche den Niederschlag mit heissem Wasser nach und verdampfe das Filtrat mit überschüssiger *Magnesia usta* und etwas Seesand im Wasserbad zur Trockne. Die fein zerriebene Masse werde hierauf in einem Soxhlet'schen Extractionsapparat (siehe S. 1285) drei Stunden mit Chloroform auf dem Wasserbad extrahirt und die erzielte Lösung durch Verjagen oder durch Destillation vollständig von Chloroform befreit. Hierauf übergiesse man den Rückstand mit der 10fachen Menge kochenden Wassers, erwärme so lange, bis sich Fett und Harz vollständig abgeschieden haben, filtrire alsdann die klare, nahezu farblose, wässerige Lösung durch ein kleines, zuvor angefeuchtetes Filter, wasche das zurückbleibende Fett oder Harz sowie das Filter mit wenig heissem Wasser nach und verdunste schliesslich die Lösung in einem leichten, genau gewogenen Schälchen. Der aus nahezu reinem Coffeïn bestehende Verdunstungsrückstand ist endlich bei 100° C. kurze Zeit, bis zum constanten Gewicht, zu trocknen und nach dem Erkalten zu wägen.

Der zur Coffeïnbestimmung zu verwendende Thee ist zuvor bei 100° C. zu trocknen, die in demselben ermittelte Coffeïnmenge daher unter Berücksichtigung der in dem ursprünglichen Untersuchungsmaterial enthaltenen Feuchtigkeitsmenge noch auf ursprüngliche, lufttrockne Substanz zu berechnen. Der gebrannte Kaffee kann nach dem Zerreiben direct im lufttrocknen Zustand zur Coffeïnbestimmung verwendet werden, wogegen die naturellen Kaffeebohnen behufs sorgfältiger Zerkleinerung zuvor schwach zu rösten sind. Der Röstverlust ist bei der Berechnung des ermittelten Coffeïngehalts auf das naturelle, ursprüngliche Material naturgemäss mit zu berücksichtigen.

Zum qualitativen Nachweis des Coffeïns dient sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak (s. oben).

Zur Bestimmung des Theobromins in der Cacaomasse*), bezüglich in der Chocolade, findet am geeignetsten der Rückstand Verwendung,

*) Die Durchschnittszusammensetzung der Cacaomasse ist in Procenten: Wasser 3,6; Fett 48 bis 50; stickstoffhaltige Substanz 12,0; Theobromin 1,6; stickstofffreie Stoffe 26,5: Holzfaser 3,7; Asche 3,5 Proc. Der sogenannte entölte Cacao enthält 3,6 Proc. Wasser, 25 bis 28 Proc. Fett, 2,2 Proc. Theobromin, 35,5 bis 38,5 Proc. stickstofffreie

welcher nach der Bestimmung des Fettgehalts durch Extrahiren mittelst Aether (vergl. S. 617) verbleibt. In das durch Aether extrahirte Cacaofett gehen nur sehr geringe Mengen von Theobromin hinein.

Der nach der Extraction des Fetts mit Aether (unter Anwendung von 10 g Cacaomasse oder 20 g Chocolade) verbliebene Rückstand werde zur Ermittelung des Theobromingehalts dreimal mit je 100 ccm 80procentigen, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Alkohols ausgekocht, der Alkohol alsdann von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand mit überschüssiger gebrannter Magnesia zur Trockne verdampft und aus der trocknen Masse (M) das Theobromin durch vier- bis sechsstündige Extraction mit Chloroform im Soxhlet'schen Extractionsapparat isolirt (vergl. S. 1285, II.) Die zur Aufnahme der zu extrahirenden Masse dienende Papierhülse ist mit einem passenden Stein oder einer Münze zu beschweren, um ein Indiehöhesteigen derselben im Extractionsapparat zu verhindern. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Rückstand ist bei 100° C. zu trocknen und als Theobromin zu wägen.

Das in das Cacaofett hineingegangene Theobromin kann demselben nöthigenfalls durch Erwärmen mit der 30fachen Menge Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, entzogen werden. Die nach dem Erstarren des Fetts filtrirte Lösung ist alsdann mit überschüssiger *Magnesia usta* einzudampfen und der Rückstand mit (M), zur Extraction mit Chloroform, zu vereinigen.

Substanzen, 16,5 Proc. stickstoffhaltige Substanzen, 5 Proc. Cellulose, 5 Proc. Asche. Der durch Alkalicarbonat oder Magnesia löslich gemachte holländische Cacao enthält sogar 8 Proc. Asche.

Die Bestimmung des Wassergehalts geschieht durch Austrocknen einer genau abgewogenen Menge Cacaomasse (etwa 5 g), der man zur Auflockerung das doppelte Gewicht Sand zusetzen kann, bei 70 bis 80° C. Ueber die Bestimmung des Fettgehalts, zu welcher auch die zur Wasserbestimmung verwendete Probe dienen kann, s. S. 617, über die der Holzfaser S. 780. Von dem abgeschiedenen Cacaofett pflegt auch der Schmelzpunkt, nach 24stündigem Liegenlassen des Capillarrohrs, vergl. S. 590, bestimmt zu werden: 31 bis 33° C.

Bei der Untersuchung der Chocolade pflegen gewöhnlich Bestimmungen des Gehalts an Wasser, Fett, Zucker, fettfreier Cacaomasse und an Asche, sowie eine qualitative Prüfung des Fetts auf seine Reinheit und eine mikroskopische Untersuchung der entfetteten Cacaomasse vorgenommen zu werden. Zur Bestimmung des Zuckergehalts (s. S. 855) kocht man die entfettete, fein zerriebene Chocolade wiederholt mit Alkohol von 50 Proc. aus, verdampft die filtrirten Auszüge in einem gewogenen Schälchen zur Trockne und wägt den gewöhnlich etwas rothbraun gefärbten Rückstand, nachdem er zuvor noch bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet war. Die von Fett und von Zucker befreite Masse wird alsdann ebenfalls getrocknet, gewogen und als fettfreie Cacaomasse in Rechnung gebracht. Bei sorgfältiger Arbeit müssen sich die für den Gehalt an Wasser, Fett, Zucker und Cacaomasse ermittelten Procentzahlen zu 100 Gewthln. ergänzen. Da reine Cacaomasse im Durchschnitt nahezu 50 Proc. Fett enthält, so muss bei reiner, normaler Chocolade der Fettgehalt nahezu gleich sein der ermittelten Menge an fettfreier Cacaomasse, bezüglich dem halben Gewicht von Chocolade minus Zuckergehalt. Zur Aschenbestimmung dient die von Fett und Zucker befreite Cacaomasse; die Aschenmenge übersteige 2 Proc. nicht. Zusätze von Mehl, Cichorien, Eicheln, Cacaoschalen etc. sind unter Benutzung von Vergleichsobjecten durch eine mikroskopische Prüfung der fett- und zuckerfreien Cacaomasse nachzuweisen. Die Cacaoschalen kennzeichnen sich durch die korkzieherartigen Spiralgefässe, welche sich in grosser Anzahl in den Geweben finden. Den billigen Chocoladen ist häufig Cacaofett zugesetzt.

Methoxycoffeïn: $C^8H^9(O.CH^3)N^4O^2$, entsprechend dem Aethoxycoffeïn dargestellt, bildet farblose, bei 174° C. schmelzende Nadeln.

Aethoxycoffeïn: $C^8H^9(O.C^2H^5)N^4O^2$, wird dargestellt, indem man 3 Thle. Monobromcoffeïn (s. S. 1461) mit 10 Thln. Aethylalkohol und 2 Thln. Kalihydrat kocht, bis alles Bromcoffeïn gelöst ist, und dann siedend heiss filtrirt. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich Aethoxycoffeïn in Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden können. Es bildet farblose, bei 140° C. schmelzende, fast unzersetzt flüchtige Nadeln, die schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol sind. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird es in Chloräthyl und Hydroxycoffeïn: $C^8H^9(OH)N^4O^2$, verwandelt. Letzteres bildet feine, gegen 345° C. schmelzende Nadeln, die sehr wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Suspendirt man 10 Thle. Hydroxycoffeïn in 50 Thln. absoluten Alkohols und setzt unter starkem Abkühlen 12 bis 15 Thle. Brom zu, so wird Diäthoxy-Hydroxycoffeïn: $C^8H^9(OH)N^4O^2(O.C^2H^5)^2$, gebildet. Trikline, bei 195 bis 205° C. schmelzende Prismen, die schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Phenoxycoffeïn: $C^8H^9(O.C^6H^5)N^4O^2$, wird entsprechend dem Aethoxycoffeïn aus Phenolnatrium und Bromcoffeïn dargestellt.

Salze des Coffeïns.

Das Coffeïn verbindet sich mit stärkeren Säuren zu wohl charakterisirten, meist gut krystallisirenden, sauer reagirenden Salzen. Die Beständigkeit derselben ist jedoch nur eine geringe; schon beim Zusammenbringen mit Wasser oder mit Alkohol findet eine theilweise, meist sogar eine vollständige Zersetzung in Säure und Base statt. Eine Ausnahme macht hiervon das Coffeïnoxalat: $(C^8H^{10}N^4O^2)^2C^2H^2O^4$, welches aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Die gleiche Veränderung erleiden die Salze flüchtiger Säuren beim Erhitzen auf 100° C. Zur Darstellung dieser Verbindungen löst man das Coffeïn unter Anwendung von mässiger Wärme in den betreffenden concentrirten Säuren auf und überlässt die erzielten Lösungen dann der Krystallisation. Meist scheiden sich die gebildeten Salze schon beim Abkühlen ihrer Lösungen in Krystallen aus, wenn nicht, so tritt die Krystallisation ein bei der Aufbewahrung der Lösungen über Chlorcalcium und Aetzkalk. Aus den Lösungen in verdünnten Säuren scheidet sich das Coffeïn unverändert wieder aus.

Coffeïnhydrochlorid: $C^8H^{10}N^4O^2, HCl + 2H^2O$, bildet farblose, durchsichtige, wohl ausgebildete, prismatische Krystalle, welche schon beim Aufbewahren an der Luft in Folge einer theilweisen Zersetzung trübe und undurchsichtig werden. Bei 100° C. findet vollständige Zersetzung statt; der verbleibende Rückstand besteht somit aus reinem Coffeïn. Mit Goldchlorid verbindet es sich zu dem in Wasser ziemlich schwer löslichen Doppelsalz $C^8H^{10}N^4O^2, HCl + AuCl^3 + 2H^2O$, welches sich beim Erkalten heiss gemischter, verdünnter Lösungen von Coffeïn und Goldchlorid in verdünnter Salzsäure in glänzenden, gelben Nadeln oder Blättchen abscheidet. Das Platindoppelsalz: $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, bildet kleine, nadelförmige, häufig zu Warzen gruppirte Krystalle.

Coffeïnhydrobromid: $C^8H^{10}N^4O^2, HBr + 2H^2O$, scheidet sich in farblosen, durchsichtigen Krystallen aus, welche etwas luftbeständiger sind, als

die des Hydrochlorids. Aus der Lösung des Coffeïns in sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure scheidet sich beim Stehen derselben über Aetzkalk ein saures, wenig beständiges Salz aus.

Coffeïnnitrat: $C^8H^{10}N^4O^2, HNO^3$, resultirt in farblosen, tafelförmigen Krystallen beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Coffeïn in starker Salpetersäure.

Coffeïnsulfat: $C^8H^{10}N^4O^2, H^2SO^4$, scheidet sich aus heisser alkoholischer Coffeïnlösung (1 : 10), die mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt ist, beim Erkalten allmälig in farblosen, zu Rosetten gruppirten, durchsichtigen Nadeln ab, welche bei längerer Aufbewahrung undurchsichtig werden.

Coffeïnacetat: $C^8H^{10}N^4O^2, 2C^2H^4O^2$, scheidet sich aus der Lösung des Coffeïns in heissem Eisessig beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft ihren Gehalt an Essigsäure rasch verlieren. Coffeïnvalerianat, bereitet durch Lösen von Coffeïn in heisser, reiner Valeriansäure, bildet feine, weisse, nach Valeriansäure riechende Nadeln von wechselnder Zusammensetzung, welche beim Liegen an der Luft, sowie bei Berührung mit Wasser, Alkohol und Aether zersetzt werden. Das *Coffeïnum valerianicum* des Handels besteht häufig nur aus reinem, etwas nach Valeriansäure riechendem Coffeïn. Auch das Coffeïnsalicylat und das Coffeïncitrat des Handels sind bisweilen nur Gemenge von Coffeïn mit den betreffenden Säuren. Ein wirkliches Coffeïncitrat: $C^8H^{10}N^4O^2, C^6H^8O^7$, wird als eine weisse, krystallinische Masse erhalten beim freiwilligen Verdunstenlassen einer Lösung von je 5 Thln. Coffeïn und Citronensäure in 10 Thln. Wasser.

Mit Silbernitrat ($C^8H^{10}N^4O^2, AgNO^3$) und mit Quecksilberchlorid ($C^8H^{10}N^4O^2, HgCl^2$) verbindet sich das Coffeïn zu krystallisirbaren Doppelsalzen. Dieselben werden gebildet beim Vermischen der wässerigen Lösung des Coffeïns mit der des Silbernitrats, bezüglich des Quecksilberchlorids. Aehnliche Verbindungen liefert es auch mit Quecksilberbromid und Quecksilbercyanid: $C^8H^{10}N^4O^2, HgBr^2$ und $C^8H^{10}N^4O^2, Hg(CN)^2$.

Chloral-Coffeïn wird durch Zusammenbringen von 212 Thln. Coffeïn und 165,5 Thln. Chloralhydrat in concentrirter wässeriger oder alkoholischer Lösung und Verdunsten des klaren Liquidums bei mässiger Wärme erhalten. Farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Doppelsalze des Coffeïns. Das Coffeïn verbindet sich mit Bromnatrium, sowie mit den Natriumsalzen der Citronensäure, Benzoësäure, Salicylsäure und Zimmtsäure zu amorphen, in Wasser sehr leicht löslichen Doppelsalzen. Dieselben werden dargestellt durch Auflösen von Coffeïn in der berechneten, erwärmten, concentrirten Salzlösung und Eintrocknen der hierdurch erzielten Lösung bei mässiger Wärme.

Coffeïn-Natriumbenzoat bildet eine weisse, amorphe, in 2 Thln. Wasser und in 40 Thln. Alkohol von 90 Proc. lösliche Masse von aromatischbitterem Geschmack. Die wässerige Lösung des Präparats giebt mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag. Das Präparat enthalte mindestens 44 Proc. Coffeïn.

Coffeïn-Natriumsalicylat ist obigem Präparat sehr ähnlich. Eisenchloridlösung ruft in der wässerigen Lösung eine violette Färbung hervor. Das Präparat enthalte 50, bezüglich 60 Proc. Coffeïn.

Um in dem Coffeïn-Natriumbenzoat und -salicylat, die zum arzneilichen Gebrauch empfohlen sind, den Gehalt an Coffeïn zu bestimmen, koche man

1 bis 2 g davon wiederholt mit Chloroform aus und lasse die filtrirten Auszüge in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen oder Becherglas verdunsten. Vergl. auch Coffeïn- und Theobrominbestimmung S. 1463.

Coffeïn-Natriumcitrat wird mit 52 Proc. Coffeïn, Coffeïn-Ammoniumcitrat mit 54 Proc. Coffeïn, Coffeïn-Natriumcinnamylat mit 62 Proc. Coffeïn und Coffeïn-Bromnatrium mit 52 Proc. Coffeïn in den Handel gebracht.

Coffeïnsulfosaures Natrium: $C^8H^9N^4O^2.SO^3Na$, wird unter der Bezeichnung Symphorol, Symphorol-Na, Nasrol arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben werden 100 Thle. Chlorcoffeïn: $C^8H^9ClN^4O^2$, oder eine entsprechende Menge Bromcoffeïn: $C^8H^9BrN^4O^2$, mit 75 Thln. wasserfreien Natriumsulfits: Na^2SO^3, und 1000 Thln. Wasser acht Stunden lang in Autoclaven auf 150° C. erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das coffeïnsulfosaure Natrium vermöge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser fast vollständig als ein weisses, krystallinisches, bitter schmeckendes Pulver ab.
Die dem coffeïnsulfosauren Natrium entsprechende Lithium- und Strontiumverbindung wird als Symphorol-Li, bezüglich Symphorol-Sr bezeichnet.

Ueber Jodol-Coffeïn s. S. 1234, über Migränin S. 1248.

Aethyltheobromin: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2$, entsprechend dem Coffeïn (siehe S. 1459) durch Erhitzen gleicher Molecüle Theobromin, Kalihydrat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet farblose, dem Coffeïn ähnliche, bei 165° C. schmelzende Nadeln. Propyltheobromin: $C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2$, krystallisirt in farblosen, bei 136° C. schmelzenden Nadeln. Isobutyltheobromin: $C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2$, bildet weisse, warzenförmige, bei 130° C. schmelzende Krystalle.

Coffearin: $C^{14}H^{16}N^2O^4$, ist in den Mutterlaugen von der Coffeïndarstellung aus Kaffee enthalten. Zur Gewinnung desselben sind diese Mutterlaugen durch Ausschütteln mit Chloroform von Coffeïn zu befreien, dann mit Wasser zu verdünnen, mit Thierkohle zu entfärben und mit Wismuthjodid-Jodkalium auszufällen. Der erzielte Niederschlag ist hierauf auszuwaschen, mit H^2S zu zerlegen, das Filtrat von H^2S zu befreien, mit Bleiweiss zu erwärmen und nach abermaliger Filtration von Neuem mit Wismuthjodid-Jodkalium zu fällen. Letzterer Niederschlag ist alsdann wiederum mit H^2S zu zerlegen, das Filtrat von H^2S zu befreien, mit Silberoxyd, zur Entfernung des Jods, zu digeriren und schliesslich durch Eindampfen mit Salzsäure das krystallisirbare Coffearinhydrochlorid: $C^{14}H^{16}N^2O^4, HCl + H^2O$, darzustellen. Das durch Silberoxyd aus diesem Hydrochlorid freigemachte Coffearin bildet eine farblose, hygroskopische, in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht lösliche, schwach alkalisch reagirende Masse, welche bei 140° C. schmilzt. Das Coffearin zeigt nicht die Amalinsäurereaction (s. S. 1460), wird aber durch die allgemeinen Alkaloidreagentien gefällt.

Gelsemin*). *Gelsemininum*, Gelseminin. Das Gelsemin und das Gelseminin sind anscheinend die wirksamen Bestandtheile der aus der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens*, dargestellten, besonders in Nord-Amerika arzneilich angewendeten Präparate, des *Extractum Gelsemii*

*) Nach Sonnenschein: $C^{11}H^{19}NO^2$; nach Gerrard: $C^{24}H^{28}N^2O^4$; nach Thompson: $C^{54}H^{68}N^4O^{12}$; nach Cushny: $C^{49}H^{63}N^5O^{14}$; nach Spiegel und Goeldner: $C^{22}H^{26}N^2O^3$.

fluidum, der *Tinctura Gelsemii* und des rohen, harzartigen Gelsemins. Das *Extractum fluidum* ist ein concentrirter spirituöser Auszug der Wurzel, das harzartige Gelsemin (*Resinoïdium Gelsemii*) ein dem Podophyllin (s. S. 1183) entsprechendes Harz. Die sogenannte Gelseminsäure ist nach Robbins identisch mit dem Aesculin: $C^{15}H^{16}O^9 + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Zur Darstellung des Gelsemins und des Gelseminins erschöpft man die Gelsemiumwurzel mit 50procentigem Alkohol, concentrirt die erhaltenen Auszüge und versetzt die von dem ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit mit so viel Bleiessig, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte, durch Schwefelwasserstoff von dem Bleiüberschuss befreite saure Flüssigkeit wird alsdann zunächst mit Aether zur Entfernung des Aesculins ausgeschüttelt, hierauf mit Kalilauge alkalisch gemacht und von Neuem mit Aether geschüttelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des letzten Aetherauszugs bleibt das Gelsemin im Verein mit dem Gelseminin als eine farblose, harzartige Masse zurück. Um beide Alkaloide zu trennen, führt man dieselben in Hydrochloride über und krystallisirt letztere aus Alkohol um. Hierbei wird Gelseminhydrochlorid in farblosen, schwer löslichen Krystallen gewonnen, während Gelsemininhydrochlorid als nicht krystallisirendes Salz in den Mutterlaugen verbleibt. Aus diesen Salzen lassen sich die freien Basen durch Natriumcarbonatlösung abscheiden und durch Auflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten dieser Lösungen weiter reinigen.

Das Gelsemin bildet kleine, weisse, bei 154° C. schmelzende Kryställchen oder ein weisses, amorphes, alkalisch reagirendes, giftig wirkendes Pulver von stark bitterem Geschmack. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether und Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung; auf Zusatz von Kaliumdichromat (vergl. Strychnin) tritt eine rothe, violette und endlich eine bläulichgrüne Färbung auf. Ceroxyduloxyd (Ce^3O^4) ruft unter den gleichen Bedingungen eine kirschrothe Färbung hervor. Concentrirte Salpetersäure löst das Gelsemin farblos auf, bei längerem Stehen oder beim gelinden Erwärmen tritt eine Grünfärbung auf. Die physiologische Wirkung des Gelsemins hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der des Strychnins und Curarins. Concentrirte Schwefelsäure und etwas Zucker färben das Gelsemin rothblau. Aus einer verdünnten Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid scheidet Gelsemin einen blauen Niederschlag ab. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien ruft in der Lösung des Gelsemins Fällungen hervor. Die Salze desselben sind zum Theil krystallisirbar (HCl-, HBr-, HJ- und HNO^3-Verbindung).

Gelseminin: $C^{42}H^{47}N^3O^{14}$ (?), bildet eine amorphe, alkalisch reagirende, weissliche Masse, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Auch die Salze des Gelseminins sind amorph. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, concentrirte Salpetersäure mit grüner Farbe. Fügt man der Lösung in concentrirter Schwefelsäure ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so tritt eine violette und später eine grüne Färbung ein. Das Gelseminin wirkt stark giftig; es erweitert die Pupille (Cushny).

Ratanhin: $C^{10}H^{13}NO^3$, findet sich gelegentlich, anormaler Weise, in dem amerikanischen Ratanhiaextract, dem wässerigen Extract der frischen Wurzeln von *Krameria triandra*. Zur Darstellung desselben fällt man die wässerige Lösung des Extracts mit Bleiessig, verdunstet das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat auf ein kleines Volum und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser. Das Ratanhin bildet weisse, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die sich in 125 Thln.

kochendem, viel weniger reichlich in kaltem Wasser lösen. In Alkohol ist es kaum löslich, in Aether gänzlich unlöslich. Das Ratanhin zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Tyrosin (siehe S. 1007); seiner chemischen Natur nach scheint es ebenfalls eine Amidosäure, vielleicht Methyltyrosin: $C^9H^{10}(CH^3)NO^3$, zu sein. Mit Mineralsäuren und starken Basen verbindet es sich daher zu krystallisirbaren Verbindungen. Mit dem Ratanhin scheint das Angelin des Splintes von *Fereira spectabilis* (s. S. 1348) identisch zu sein. Jedenfalls ist das Angelin, welches aus der Rinde von *Fereira spectabilis* in der unter Ratanhin angegebenen Weise gewonnen werden kann, identisch mit Methyltyrosin: $C^9H^{10}(CH^3)NO^3$. Das Gleiche ist auch der Fall mit dem Geoffroyin, Surinamin oder Andirin, einer in der Geoffroyarinde, von *Andira inermis*, vorkommenden, in analoger Weise darstellbaren schwachen Base.

Lycopodin: $C^{32}H^{52}N^2O^3$, ist in dem Kraut von *Lycopodium complanatum* enthalten. Zu seiner Darstellung wird das trockne Kraut mit 90 procentigem Alkohol ausgekocht, der Auszug durch Destilliren von Alkohol befreit, der Rückstand mit lauwarmem Wasser ausgezogen, diese wässerige Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, eingedampft, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösung verbleibt, wird in das salzsaure Salz verwandelt, dieses durch Umkrystallisation gereinigt und aus seiner concentrirten wässerigen Lösung die freie Base durch Zusatz von Natronlauge und festem Kalihydrat ausgeschieden. Die Base scheidet sich hierbei zunächst als harzartige Masse aus, die sich jedoch beim ruhigen Stehen in farblose, monokline, bei 114 bis 115° C. schmelzende Prismen verwandelt. Das Lycopodin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Amylalkohol. Es schmeckt rein bitter. Sein Chlorhydrat: $C^{32}H^{52}N^2O^3, 2\,HCl + H^2O$, und sein Golddoppelsalz: $C^{32}H^{52}N^2O^3, 2\,HCl + 2\,AuCl^3 + H^2O$, sind krystallisirbar.

Pillijanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, ist ein Alkaloid bezeichnet, welches in dem Kraut von *Lycopodium Saururus*, einer in dem tropischen Süd-Amerika vorkommenden Lycopodiacee, vorkommt. Dasselbe kann in ähnlicher Weise wie das Lycopodin gewonnen werden. Es bildet farblose, federbartartig gruppirte, bei 64 bis 65° C. schmelzende, coniinartig riechende Nadeln. Die Salze des Pillijanins sind krystallisirbar.

Muscarin: $C^5H^{15}NO^3$ oder $HO.N(CH^3)^3.CH^2{-}CH(OH)^2$, findet sich neben Cholin (Amanitin, s. S. 668) in dem Fliegenpilz, *Agaricus muscarius*. Auch in *Amanita pantherina*, sowie in *Boletus luridus*, in letzterem neben der in bordeauxrothen Nadeln krystallisirenden Luridussäure, scheint Muscarin vorzukommen. Zur Darstellung desselben extrahirt man bei mässiger Temperatur getrocknete und zerkleinerte Fliegenpilze wiederholt mit starkem Alkohol, nimmt den Verdunstungsrückstand dieser Auszüge mit Wasser auf, filtrirt die Lösung zur Entfernung des Fetts und versetzt sie alsdann mit Bleiessig und Ammoniak im geringen Ueberschuss. Nach dem Abfiltriren des Bleiniederschlags und Entfernen des Bleiüberschusses aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure wird das Muscarin durch Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung vollständig ausgefällt, der entstandene Niederschlag, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die zur Fällung dienende Lösung des Quecksilberjodid-Jodkaliums darf kein überschüssiges Jodkalium enthalten, da dieses die Fällung verhindert. Um das Muscarin, welches sich noch in dem Filtrat des durch obiges Fällungsmittel erzeugten Niederschlags befindet, abzuscheiden, versetzt man dasselbe

mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, fällt nach dem Filtriren das Jod durch Bleiessig, den Ueberschuss von Blei durch Schwefelsäure aus, dampft die Flüssigkeit ein und fällt aufs Neue mit Quecksilberjodid-Jodkalium. Die auf diese Weise erhaltenen Alkaloidniederschläge werden hierauf mit einem gleichen Volumen feuchten Barythydrats gemengt, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Zu dem Filtrat vom ausgeschiedenen Quecksilbersulfid fügt man alsdann, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction, bezüglich bis zur vollständigen Ausfällung des Baryums. Hierauf digerirt man die filtrirte Mischung, zur Entfernung des Jods, mit überschüssigem Chlorsilber und unterwirft sie alsdann, nach genügender Concentration, einer fractionirten Fällung mit Goldchloridlösung. Hierbei scheidet sich zunächst das noch beigemengte Cholin als Cholingoldchlorid aus, während das Muscarin in der Mutterlauge verbleibt und hieraus durch weiteren Goldchloridzusatz als Golddoppelsalz gewonnen werden kann.

Noch exacter lässt sich das Cholin von Muscarin durch Ueberführung in die Platindoppelsalze trennen. Zu diesem Zweck versetzt man obige Flüssigkeit mit Platinchlorid im Ueberschuss und lässt diese Mischung langsam im Vacuum verdunsten. Das Cholinplatinchlorid scheidet sich hierbei in grossen, tafelförmigen Krystallen aus, die sich durch Auslesen von den kleinen, octaëdrischen Muscarinplatinchloridkrystallen trennen lassen. Um aus dem Muscarinplatinchlorid das Muscarin selbst zu isoliren, dampft man ersteres mit überschüssiger Chlorkaliumlösung zur Trockne ein, extrahirt den zerriebenen Rückstand mit starkem Alkohol, verdunstet diesen Auszug bei mässiger Wärme und löst das restirende Muscarinchlorid von Neuem in Alkohol auf. Durch vorsichtigen Zusatz von feuchtem Silberoxyd, nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser, lässt sich dieses Chlorid in freies Muscarin verwandeln. Die so gewonnene Muscarinlösung ist schliesslich im Vacuum zu verdunsten, der Rückstand nochmals in absolutem Alkohol zu lösen und die filtrirte Lösung von Neuem in der gleichen Weise zu verdampfen.

Das Muscarin ist ein farb-, geruch- und geschmackloser, stark alkalisch reagirender Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure allmälig krystallinisch wird, an der Luft jedoch rasch wieder zerfliesst. Es ist in Wasser und in Alkohol in jedem Verhältniss, sehr wenig in Chloroform, gar nicht in Aether löslich. Das Muscarin ist eine starke, äusserst giftig wirkende Base. Wird sie im festen Zustand erhitzt, so schmilzt sie zunächst, alsdann bräunt sie sich gegen 80° C., wird über 100° C. wieder fest, um bei höherer Temperatur sich unter Entwickelung eines schwachen, tabakähnlichen Geruchs zu zersetzen. Beim Erhitzen mit feuchtem Aetzkali oder mit Bleioxyd entwickelt sie Trimethylamin.

Zwischen dem aus Cholin dargestellten Pseudomuscarin (s. S. 669) und dem naturellen Muscarin walten kleine Unterschiede in der physiologischen Wirkung ob. Beide Muscarine lassen sich durch Reduction in Cholin, durch Oxydation in Betaïn verwandeln.

Die Salze des Muscarins sind zerfliesslich. Das Muscarinplatinchlorid: $(C^5H^{14}NO^2.Cl)^2 + PtCl^4 + 2H^2O$, bildet schwer lösliche, orangegelbe Krystalle; das Muscaringoldchlorid: $C^5H^{14}NO^2.Cl + AuCl^3$, krystallisirt in gelben Nadeln oder Prismen.

In dem *Agaricus atrotomentosus* sind neben einem chinonartigen, in dunkelbraunen Blättchen krystallisirenden Körper: $C^{11}H^6O^2(OH)^2$, ebenfalls Alkaloide vorhanden, die jedoch bisher nicht näher untersucht sind. Das Gleiche gilt von den Basen des *Agaricus bulbosus* und des *A. integer.*

Die Giftigkeit von *Amanita phalloides*, *A. virescens*, *A. citrina*, *A. candida* etc. ist auf ein Toxalbumin, das **Phallin**, welches ähnlich wie das Ricin und das Abrin wirkt, zurückzuführen. Das giftige Agens der *Helvella esculenta* ist die amorphe **Helvellasäure**: $C^{12}H^{20}O^7$.

Alkaloide des Mutterkorns.

Das officinelle Mutterkorn, *Secale cornutum*, ist der Pilz *Claviceps purpurea* in demjenigen Entwickelungsstadium, welches seinen Ruhezustand darstellt. Diese Entwickelungsstufe, das Sclerotium jener Pilzart, findet sich vorzugsweise in den Aehren des Roggens, sie kommt jedoch auch vor an vielen anderen Gramineen und einigen Cyperaceen. Obschon die Bestandtheile des Mutterkorns wiederholt den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet haben, so ist doch die Kenntniss derselben immer noch eine sehr lückenhafte und unsichere. An Alkaloiden sollen in demselben vorkommen das **Ergotin**, das **Ecbolin**, das **Ergotinin**, das **Cornutin** und das **Pikrosclerotin**. Bei allen diesen Alkaloiden scheint es sich jedoch nur um unreine Präparate oder um Zersetzungsproducte des **eigentlichen Ergotinins**, welches erst in jüngster Zeit von C. C. Keller im reinen Zustand isolirt wurde (siehe unten), zu handeln.

Die von Wenzell als **Ergotin***) und **Ecbolin** bezeichneten Basen scheinen ein und derselbe Körper, nur in grösserer oder geringerer Reinheit, zu sein. Beide Körper sind amorphe, braune, schwach bitter schmeckende, alkalisch reagirende Massen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich sind. Auch die Salze dieser Basen sind nur im amorphen Zustand bekannt.

Das reine **Ergotinin****) wird nach C. C. Keller in folgender Weise dargestellt: 100 Thle. fein gepulverten Mutterkorns werden mit Petroleum-

*) Das Ergotin Wenzell's ist nicht zu verwechseln mit den als Ergotin von Wiggers, Ergotin von Bonjean, Ergotin von Wernich etc. bezeichneten Extracten des Mutterkorns, welche ausser den Alkaloiden noch grössere Mengen von anderen Substanzen enthalten. Das *Extractum secalis cornuti Pharm. helv. Ed. III*, welches sich durch besondere Wirksamkeit auszeichnen soll, wird in folgender Weise bereitet: 1000 Thle. gepulverten Mutterkorns werden mit 250 Thln. Alkohol von 70 Vol.-Proc. gleichmässig gemischt und in einem Percolator mit Alkohol derselben Concentration erschöpft. Das Percolat wird alsdann auf 250 Thle. eingedampft, mit 250 Thln. Wasser gemischt und nach dem Klären filtrirt. Die hierbei ausgeschiedenen harzartigen Massen werden mit wenig Wasser durchgeknetet und der Auszug mit obigem Filtrat vereinigt. Hierauf setzt man zu dem Gesammtfiltrat 50 Thle. Salzsäure von 10 Proc., lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, wäscht das Filter nach, fügt der klaren Flüssigkeit 20 Thle. krystallisirten Natriumcarbonats zu und dampft nach beendeter CO^2-Entwickelung auf 150 Thle. ein. Nach Zusatz von 15 Thln. Glycerin ist schliesslich das Extract noch bis auf 125 Thle. einzudampfen. Dünnes rothbraunes, in Wasser klar lösliches Extract, von dem 1 Thl. 8 Thln. Mutterkorn entspricht.

Extractum secalis cornuti cornutino-sphacelinicum nennt Kobert ein Mutterkornextract, welches alle wirksamen Bestandtheile des Mutterkorns, besonders das Cornutin und die Sphacelinsäure, enthalten soll. Zur Darstellung dieses Extracts wird zerquetschtes Mutterkorn zunächst mittelst Petroleumäther von seinem Fettgehalt (etwa 20 Proc.) befreit, sodann mit Alkohol erschöpft, und der Auszug soweit vorsichtig eingeengt, dass 1 g des schmierig-fettigen Rückstands 15 g Mutterkorn entspricht. Auch dieses in Wasser fast unlösliche Extract ist ebenso wie andere Mutterkornpräparate nur beschränkte Zeit unzersetzt haltbar.

**) $C^{35}H^{40}N^4O^6$ (?) nach Tanret.

äther im Percolator vollständig entfettet, dann bei mässiger Wärme getrocknet, mit 400 Thln. Aether übergossen, die Mischung nach 10 Minuten mit Magnesiamilch (4 g *Magnesia usta*, 80 g Wasser) versetzt und wiederholt kräftig geschüttelt. Nach einstündigem Stehen, während welchem die Mischung häufig zu schütteln ist, trennt man die ätherische Schicht, lässt dieselbe sich klären, filtrirt sie und schüttelt sie wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus. Diese sauren Auszüge sind hierauf zu filtriren, mit dem gleichen Volum Aether und alsdann mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction zu versetzen. Beim Schütteln geht das Ergotinin in den Aether über, und kann dasselbe obiger Mischung durch wiederholtes Ausschütteln mit neuen Mengen Aethers vollständig entzogen werden. Von diesen Auszügen wird, nach der Klärung, der Aether soweit abdestillirt, bis eine Trübung eintritt, und endlich die verbleibende Flüssigkeit in einem verschliessbaren Gefäss zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach 24 stündigem Stehen hat sich das Ergotinin in Krystallen ausgeschieden, deren Menge durch weiteres Verdunsten des Aethers sich noch vermehrt. Die Ausbeute an krystallisirtem Ergotinin beträgt 0,10 bis 0,20 Proc.

Das Ergotinin bildet farblose, nadelförmige, schwach alkalisch reagirende Krystalle, welche kaum in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform löslich sind. Die Lösungen desselben fluoresciren, namentlich nach dem Ansäuern, blauviolett. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zunächst gelblich, nach einigen Stunden violett und endlich blau gefärbt. Löst man eine geringe Menge Ergotinin in 1 ccm concentrirter Schwefelsäure und fügt eine Spur Eisenchloridlösung zu, so nimmt die Mischung eine tief orangerothe Färbung an, welche bald in ein tiefes Roth übergeht, während sich die Flüssigkeit am Rande bläulich bis bläulich-grün färbt. Löst man ferner einige Milligramm Ergotinin in etwa 4 ccm Eisessig, fügt eine Spur Eisenchloridlösung zu und unterschichtet diese Mischung mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsfläche eine prächtige Violettfärbung auf.

Die Salze des Ergotinins lassen sich darstellen, wenn man die Lösung des Alkaloids in Chloroform mit Aether verdünnt und dann eine ätherische Lösung der betreffenden Säure zufügt. Die hierbei ausfallenden Salze sind zu sammeln, mit Aether auszuwaschen und vor Licht geschützt zu trocknen. Das Hydrochlorid, das Tartrat und das Citrat bilden weisse, zum Theil krystallinische, nicht hygroskopische Pulver, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünnten Säuren sind. Bei der Destillation mit Aetzalkalien entwickelt das Ergotinin Methylamin. Seine Lösungen werden durch Kaliumquecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Pikrinsäure, Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid, Bromwasser etc. gefällt. Chloroform entzieht das Ergotinin der neutralen oder schwach sauren Lösung.

Das Pikrosclerotin ist bis jetzt kaum studirt worden.

Cornutin nennt Kobert ein (vielleicht mit Ergotinin identisches) Mutterkornalkaloid, welches den eigentlich wirksamen Bestandtheil des *Secale cornutum* ausmachen soll. Zu dessen Darstellung wird das gepulverte Mutterkorn mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die filtrirten Auszüge werden mit Natriumcarbonat fast neutralisirt, bei niedriger Temperatur im Vacuum zum Syrup eingedampft und mit Alkohol von 95 Proc. extrahirt. Dieser alkoholische Auszug wird durch Destillation von Alkohol befreit und der fast trockne Rückstand mit wasserfreiem Aether ausgezogen, wodurch alles Ergotinin, jedoch kein Cornutin in Lösung geht. Hierauf wird der durch wenig Natriumcarbonat alkalisch gemachte Rückstand mit Essigäther ausgezogen und das gelöste Cornutin durch Schütteln dieses Auszugs mit citronensäurehaltigem Wasser in

letzteres übergeführt. Die wässerige Cornutincitratlösung ist alsdann mit Natriumcarbonat alkalisch zu machen und von Neuem mit Essigäther auszuschütteln. Nachdem die letzteren Operationen noch einmal wiederholt sind, lässt man die Essigätherlösung auf ein kleines Volum eindunsten und scheidet daraus das Cornutin durch Zusatz von viel wasserfreiem Aether aus.

Das Cornutin bildet ein gelbliches oder röthliches Pulver. Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt. In Wasser und in wasserfreiem Aether ist das Cornutin unlöslich, in Alkohol, Essigäther und Chloroform löst es sich leicht auf, auch in fetten Oelen ist es leicht löslich (das durch Auspressen gewonnene fette Mutterkornöl enthält daher Cornutin). Mit Citronensäure, Weinsäure, Salzsäure, Milchsäure, Benzoësäure etc. bildet das Cornutin wasserlösliche Salze. An feuchter Luft und im Licht zersetzt sich das Cornutin und seine Salze unter Verharzung. Durch Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure und durch Quecksilberjodid-Jodkalium wird es in saurer Lösung gefällt.

Ausser obigen Alkaloiden enthält das Mutterkorn nach Dragendorff noch eine Reihe eigenthümlicher, meist jedoch nur sehr wenig charakterisirter Bestandtheile, welchen nicht die physiologische Wirkung dieser Drogue zukommen soll:

Sclerotinsäure (Ergotinsäure, Ergotsäure) (2 bis 4 Proc.) wird erhalten, indem man die gepulverte Drogue in der Wärme mit Wasser erschöpft, die erzielten Auszüge bei Luftverdünnung zur Syrupconsistenz eindampft und sie dann mit einem gleichen Volum Alkohol von 95 Proc. versetzt. Nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenem Fett, Scleromucin und Salzen versetzt man die Flüssigkeit mit so viel starkem Alkohol, bis durch weiteren Zusatz nichts mehr von der an Kalium, Natrium, Calcium etc. gebundenen Sclerotinsäure gefällt wird. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag gesammelt, mit starkem Alkohol gewaschen, in Alkohol von 40 Proc., dem 5 bis 6 Proc. Salzsäure zugesetzt sind, wieder gelöst und von Neuem mit absolutem Alkohol gefällt. Durch nochmalige Wiederholung letzterer Operation kann die Sclerotinsäure noch weiter gereinigt und von anorganischen Bestandtheilen befreit werden. In geringerer Menge, jedoch in grösserer Reinheit, wird die Sclerotinsäure erhalten, wenn man das Mutterkornpulver zunächst mit Aether, dann mit Alkohol von 85 Proc. extrahirt und darauf den Rückstand mit wenig kaltem Wasser durch Deplacement erschöpft. Letzterer Auszug wird alsdann durch absoluten Alkohol gefällt und der Niederschlag, wie oben erörtert ist, gereinigt.

Die Sclerotinsäure ist eine amorphe, gelbbraune, geruch- und geschmacklose, schwach sauer reagirende, hygroskopische Masse, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich ist. Sie reducirt alkalische Kupferlösung nur langsam, sie ist daher (nach Dragendorff) kein Glycosid. Durch Phosphomolybdänsäure und durch Gerbsäure wird sie gefällt.

Scleromucin wird eine amorphe, schleimige Substanz genannt, welche aus den wässerigen Mutterkornauszügen schon durch schwachen Alkohol gefällt wird.

Sclererythrin, den Farbstoff der dünnen äussersten Schicht des Mutterkorns, stellt man dar, indem man das frische Pulver mit Aether extrahirt, den Rückstand mit weinsäurehaltigem Wasser durchfeuchtet, austrocknet und mit Alkohol von 95 Proc. auszieht. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit Aether extrahirt und aus demselben das Sclererythrin durch Petroleumäther gefällt. Es ist ein rothes, amorphes, sublimirbares Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol und in Eisessig ist. Von Ammoniak, verdünnten Aetzalkalien, Alkalicarbonaten

und von gesättigter Boraxlösung wird es mit rothvioletter Farbe gelöst, durch Kalk- und Barytwasser blauviolett gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelvioletter Farbe. Das Sclererythrin steht vielleicht in naher Beziehung zum Purpurin (s. S. 1056).

Fuscosclerotinsäure ist neben Sclererythrin in der alkoholischen Lösung des rohen Sclererythrins (s. oben) enthalten. Zur Trennung beider Verbindungen wird die alkoholische Lösung mit überschüssigem Kalkwasser versetzt; das Calciumsalz des Sclererythrins scheidet sich aus, während das der Fuscosclerotinsäure in Lösung bleibt. Letztere wird alsdann verdunstet, das zurückbleibende Calciumsalz durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die Fuscosclerotinsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die Fuscosclerotinsäure ist eine stickstofffreie, wenig gefärbte, krystallinische Masse.

Sclerojodin ist ein dunkel blauschwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure und in verdünnten Aetzalkalien mit violetter Farbe löst. Dasselbe wird dem bei der Darstellung des Sclererythrins verbleibenden Mutterkornrückstand durch Kalilauge entzogen und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt.

Sclerokrystallin: $(C^7H^7O^3)^2$, und Scleroxanthin: $(C^7H^7O^3)^2$, sind zwei krystallisirbare Körper, welche im Rückstand von der Sclererythrindarstellung enthalten sind. Kocht man denselben mit Aether aus, so scheidet sich beim Erkalten Sclerokrystallin in haarförmigen Krystallen aus. Die Mutterlauge davon enthält das in derben, gelben Krystallen sich abscheidende Scleroxanthin. Die alkoholische Lösung beider Körper wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Sphacelinsäure bezeichnet Kobert ein saures, sehr giftiges Harz, welches die Ursache der typhösen Form der Mutterkornvergiftung und des Mutterkornbrandes bilden soll. 1 kg frischen, entölten Mutterkornpulvers wird zur Darstellung der Sphacelinsäure mit so viel Alkohol von 95 Proc., in dem 50 g Aetznatron aufgelöst sind, übergossen, dass das Pulver davon bedeckt ist, und die Masse nach 24stündigem Stehen abgepresst. Der Pressrückstand wird hierauf noch einmal mit Alkohol, ohne Aetznatron, in der gleichen Weise behandelt. Nach dem Ansäuern mit Citronensäure wird der Alkohol von diesen Auszügen abdestillirt, der schmierige Rückstand mit 200 ccm Wasser übergossen und die ausgeschiedene unreine Sphacelinsäure abfiltrirt. Zur Reinigung derselben löst man sie in 50 g Alkohol von 95 Proc., macht mit Natronlauge stark alkalisch und setzt dann 50 g Aether zu. Das hierdurch ausgeschiedene sphacelinsaure Natrium wird alsdann gesammelt, mit Aether-Alkohol ausgewaschen und ausgepresst. Die hierbei restirende gelbliche, seifenartige Masse wird hierauf mit überschüssiger, verdünnter Essigsäure in einem Mörser verrieben, die ausgeschiedene Sphacelinsäure mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Die Sphacelinsäure bildet ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich wenig in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in heissem Alkohol löst. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in kugeligen Aggregaten aus.

Ausser den im Vorstehenden namhaft gemachten Bestandtheilen enthält das Mutterkorn noch 30 bis 35 Proc. eines fetten, aus den Glyceriden der Palmitin- und Oelsäure bestehenden Oels, 0,1 Proc. Mycose (s. S. 866), geringe Mengen von Schleim, Harz, Leucin (s. S. 404), Milchsäure, Ergosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$ (s. S. 643), Mannit, Vernin (s. S. 739), Cholin, sowie 2 bis 4 Proc.

Aschenbestandtheile. Das beim Erwärmen des Mutterkornpulvers mit Kalilauge auftretende Trimethylamin scheint nur ein Zersetzungsproduct des Cholins zu sein.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehalts in Mutterkorn verfahre man, unter Anwendung von 25 g feinen Pulvers, wie bei der Darstellung des Ergotinins (s. S. 1472). Von den ersten, directen Aetherauszügen giesse man 80 g (= 20 g Mutterkorn) ab. Die schliesslich erhaltenen ätherischen Alkaloidlösungen sind, zur Wägung des Ergotinins, in einem gewogenen Kölbchen durch Destillation von Aether zu befreien, der Rückstand ist bis zum constanten Gewicht zu trocknen und zu wägen. Gutes deutsches Mutterkorn enthält 0,13 bis 0,16 Proc., russisches Mutterkorn 0,22 bis 0,25 Proc. Alkaloid. In einem zwei Jahre lang aufbewahrten, gepulverten Mutterkorn fand C. C. Keller noch 0,165 Proc. Alkaloid, so dass dieser Drogue eine grössere Haltbarkeit zuzukommen scheint, als man bisher gewöhnlich annahm.

Zum Nachweis des Mutterkorns im Mehl bedient man sich des Verhaltens, welches der in der Schale des Mutterkorns enthaltene rothe Farbstoff, das Sclererythrin, gegen ätzende Alkalien, Alkalicarbonate etc. zeigt. Zu diesem Zweck digerirt man 10 g des zu prüfenden Mehls einige Stunden mit 20 bis 30 g Alkohol, welcher mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) angesäuert ist, presst alsdann die Masse aus, wäscht den Rückstand mit Alkohol nach und verdunstet die filtrirten Auszüge bei mässiger Wärme. Aus dem verbleibenden Rückstand extrahirt man hierauf den Farbstoff mit etwa 10 ccm Aether und schüttelt die klare Lösung mit fünf Tropfen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Natriumbicarbonat. Bei Gegenwart von Mutterkorn scheidet sich allmälig am Boden des Gefässes eine violett gefärbte wässerige Schicht ab (nach Hofmann noch bei einem Gehalt von $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ Proc.).

Vorstehende Reaction kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 10 g Mehl direct mit 20 g Aether, dem 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zugesetzt sind, in einem verschlossenen Gefäss unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Stunden lang (bis 1 Tag) stehen lässt. Die Flüssigkeit wird alsdann filtrirt, der Rückstand mit Aether nachgewaschen, bis das Filtrat 20 g beträgt, und letzteres dann mit 10 bis 15 Tropfen kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt.

Zum mikroskopischen Nachweis des Mutterkorns im Mehl verkleistert man 2 g mit siedendem Wasser, fügt der abgekühlten Masse 100 g filtrirten Malzauszuges zu (50 g zerkleinerten Malzes mit 500 ccm Wasser zwei Stunden lang bei 30 bis 45° C. digerirt), digerirt zwei bis vier Stunden lang bei 40 bis 50° C., lässt dann noch 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und prüft das Ungelöste unter dem Mikroskop. Das Mutterkorn kennzeichnet sich durch das feinmaschige, unregelmässige Hyphengewebe (A. Hilger).

Nach R. Palm lassen sich noch 0,05 Proc. Mutterkorn in folgender Weise im Mehl erkennen: Das zu untersuchende Mehl wird mit der 10- bis 15fachen Menge Alkohol von 35 bis 40 Proc., dem einige Tropfen Ammoniak zugemischt sind, bei 30 bis 40° C. vollständig extrahirt. Die abgepresste und filtrirte Flüssigkeit wird alsdann mit Bleiessig bis zur vollständigen Fällung versetzt, der Niederschlag gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst und noch feucht mit kalt gesättigter Boraxlösung digerirt. Bei Gegenwart von Mutterkorn tritt dann eine rothviolette Färbung ein.

Zum Nachweis von Mutterkorn im Brod verfährt man unter Anwendung von 30 g des Untersuchungsobjects und einer entsprechenden Menge angesäuerten Alkohols in gleicher Weise wie bei der Prüfung des Mehls. Zur

vollständigen Extraction des Farbstoffs ist jedoch eine etwas längere Digestion (12 bis 24 Stunden) erforderlich. Der Nachweis des Mutterkorns im Brod wird jedoch häufig dadurch unsicher gemacht, dass das Sclererythrin bei dem Backprocess eine Veränderung erleidet. Man prüfe daher das zur Verwendung gebrachte Mehl.

Ustilago Maïdis, der sogenannte Maisbrand, dem bisweilen mutterkornartige Wirkungen (?) nachgerühmt sind, enthält weder Cornutin, noch Sphacelinsäure, wohl aber eine der Ergotinsäure ähnliche Harzsubstanz. Der Trimethylamingeruch, der sich beim Erwärmen mit Kalilauge aus dem Maisbrand entwickelt, rührt von Cholin her, welches in demselben in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten ist.

Cacteenalkaloide.

Anhalin: $C^{10}H^{17}NO$, kommt in geringer Menge in *Anhalonium fissuratum*, einer südamerikanischen Cactee, vor. Zur Darstellung desselben extrahirt man die gepulverte Pflanze mit verdünntem, ammoniakhaltigem Alkohol bei 40 bis 50° C., dampft die Auszüge zum Syrup ein, verdünnt alsdann mit Wasser, filtrirt, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt häufig mit grossen Mengen Aether aus. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende, alkalisch reagirende Syrup wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und die filtrirte Lösung im Vacuum zur Krystallisation eingedampft. Das in tafelförmigen Krystallen sich ausscheidende Anhalinsulfat: $(C^{10}H^{17}NO)^2H^2SO^4 + 2H^2O$, ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol zu reinigen. Aus der concentrirten wässerigen Lösung dieses Sulfats scheidet Ammoniak allmälig die freie Base in kleinen, weissen, bei 115° C. schmelzenden Prismen ab, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Anhalin farblos, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure tritt jedoch eine Grünfärbung ein. In wenig erwärmter Salpetersäure löst sich das Alkaloid mit gelber, auf Zusatz von Kalilauge orangeroth werdender Färbung. Das Anhalin wirkt nur wenig giftig.

Das Anhalonin: $C^{12}H^{15}NO^3$, welches in *Anhalonium Lewinii* und anderen, zu der Gattung Anhalonium gehörenden Cacteen vorkommt, bildet kleine, bei 77,5° C. schmelzende, giftig wirkende, rhombische Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser, und zwar mit alkalischer Reaction lösen. Auch in Alkohol, Aether und Chloroform ist das Anhalonin sehr leicht löslich. Das salzsaure Anhalonin: $C^{12}H^{15}NO^3, HCl$, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich; es schmilzt bei 254 bis 255° C. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen in Violettroth übergeht. Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure färbt sich violettroth, concentrirte Salpetersäure anfangs röthlich, allmälig blutroth. Das Anhaloninhydrochlorid ist linksdrehend. Ausser Anhalonin enthält *Anhalonium Lewinii* noch Mezcalin: $C^{11}H^{17}NO^3$, weisse, bei 151° C. schmelzende Nadeln; Anhalonidin: $C^{12}H^{15}NO^3$, Schmelzp. 160° C. und öliges Lophophorin: $C^{13}H^{17}NO^3$.

Pellotin: $C^{11}H^{13}NO(O.CH^3)^2$, ist zu 0,74 Proc. (der frischen Pflanze) in der als Pellote bezeichneten mexikanischen Cactee *Anhalonium Williamsii* enthalten. Das Pellotin krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, bei 110° C. schmelzenden Tafeln, welche sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure und concentrirte erwärmte Salpetersäure lösen das Alkaloid mit Permanganatfarbe. Das Pellotin ist giftig.

Cannabispräparate.

Die in Indien heimische, in Persien, Arabien und anderen tropischen Ländern cultivirte Pflanze *Cannabis sativa indica* findet sowohl als Genuss- und Berauschungsmittel, als auch als Arzneimittel Verwendung. Die chemische Kenntniss der Pflanze selbst, sowie die der daraus gewonnenen Präparate ist bisher eine sehr dürftige. Die als Cannabin, Oxycannabin, Cannabinon, Tetano-Cannabin bezeichneten Producte sind Gemische von harzartigen Substanzen mit Verbindungen, die vielleicht zu den Alkaloiden in Beziehung stehen. Als chemisches Individuum sind bisher nur das physiologisch unwirksame Cholin (s. S. 660) und Trigonellin (s. S. 1226), sowie das stark giftige Muscarin (?) aus dem indischen Hanf isolirt worden. Das ätherische Oel, welches in kleiner Menge in dem indischen Hanf enthalten ist, anscheinend ein Gemenge von Terpenen und Sesquiterpenen (Cannaben, Cannabenwasserstoff) mit einem Stearopten, soll durch starke physiologische Wirkung ausgezeichnet sein.

Haschisch. Die kurz vor der Fruchtreife gesammelten, entblätterten Zweigspitzen der weiblichen Hanfpflanze, deren Theile durch ein harzartiges Secret dick zusammengeklebt sind, werden in den Productionsländern zu Präparaten verarbeitet, die dort unter den Namen Bhang, Guaza, Gunjah, Ganga, Churrus, Charas, Tchers etc. als Genuss- und Berauschungsmittel ausgedehnte Verwendung finden. Die Bereitung dieser auch mit dem Collectivnamen „Haschisch“ bezeichneten Präparate geschieht in der Weise, dass die getrockneten, harzreichen Zweigspitzen mit indifferenten Zusätzen, bisweilen aber auch mit Tabak und mit Opium zu Pasten verarbeitet werden, die dann zum Kauen oder zum Rauchen dienen. Die wirksamen Bestandtheile des Haschisch sind bisher unbekannt; Nicotin ist in den reinen Präparaten nicht enthalten.

Das *Extractum Cannabis indicae* und die *Tinctura Cannabis indicae* der *Pharmacop. germ.* dürften wohl die gleichen Bestandtheile enthalten wie der Haschisch.

Als Cannabinum tannicum wird ein Cannabispräparat von E. Merck in den Handel gebracht, über dessen chemische Natur, ja sogar über dessen Bereitungsweise bisher ebenfalls nichts Näheres bekannt ist. Ob in diesem Präparat das Tannat eines Alkaloids oder eines stickstoffhaltigen Glycosids vorliegt, muss dahingestellt bleiben. Jedenfalls macht dasselbe weder in seinem Aeussern, noch in seinem Verhalten den Eindruck einer einheitlichen Substanz.

Das käufliche *Cannabinum tannicum* ist ein amorphes, gelbliches oder bräunlichgraues Pulver von schwachem Hanfgeruch und etwas bitterem, stark adstringirendem Geschmack. Erhitzt, verbrennt es unter starkem Aufblähen und unter Zurücklassung einer geringen Menge einer weissen Asche. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nur wenig löslich, dagegen wird es von angesäuertem Wasser in der Wärme, von angesäuertem Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst. Mit Natronlauge und Aether geschüttelt, giebt das Präparat an letzteren eine Substanz ab, welche beim freiwilligen Verdunsten des Aethers als eine narkotisch und schwach alkalisch riechende, gelbbraune, schmierige Masse zurückbleibt.

Prüfung. Das Präparat rieche nicht betäubend, hinterlasse nicht mehr als 0,1 Proc. Asche und löse sich in der 10fachen Menge Alkohol, der mit 10 Proc. Salzsäure versetzt ist.

Als Cannabinon wird ein Weichharz bezeichnet, welches beim Behandeln des alkoholischen Hanfextracts mit Natronlauge zurückbleibt. Bei der Oxydation der Hanfharze mit Salpetersäure soll krystallisirbares Oxycannabin: $C^{20}H^{20}N^2O^7$, entstehen (?).

Tetano-Cannabin oder Tetanin soll ein Hanfalkaloid von unbekannter Zusammensetzung und strychninartiger Wirkung sein.

Calabarbohnenalkaloide (vergl. S. 1344). Nach A. Ehrenburg enthalten die Samen von *Physostigma venenosum* ausser Physostigmin, Eseridin und Calabarin, welches jedoch vielleicht nur ein Zersetzungsproduct der übrigen Calabarbasen ist, noch Eseramin: $C^{16}H^{25}N^4O^3$. Letzteres krystallisirt in feinen, weissen, bei 239° C. schmelzenden Nadeln, deren Lösung bei subcutaner Injection ohne Wirkung ist.

Wird die Lösung eines Physostigminsalzes bei Luftabschluss, unter Zusatz eines Alkalis, im Wasserstoffstrom destillirt, so wird CO^2 und $NH^2.CH^3$ abgespalten. Im Destillationsrückstand verbleibt eine neue, krystallisirbare, jedoch leicht veränderliche Base, das Eserolin: $C^{13}H^{18}N^2O$. Letztere wird neben Methylharnstoff auch gebildet beim Erhitzen von Physostigmin mit alkoholischem Ammoniak auf 150° C.

Wenig bekannte Alkaloide.

Die Zahl der bisher wenig charakterisirten Alkaloide ist eine nicht unbeträchtliche. Es zählen hierzu z. B. die Basen der Loturrinde, der Rinde der in Indien heimischen *Symplocos racemosa* — irrthümlicher Weise auch als *China californica* oder *China nova brasiliensis* bezeichnet —, das krystallisirbare und sublimirbare (Schmelzp. 234° C.) Loturin und Colloturin, sowie das amorphe Loturidin. Hierzu gehört ferner das Agrostemmin der Samen von *Agrostemma Githago*; das amorphe Agarythrin des *Agaricus ruber*; das Alangin der Wurzel und der Rinde von *Alangium Lamarckii*; das Amaryllin der Zwiebel von *Amaryllus formosissima* und das Belamarin der Zwiebel von *Amaryllus Belladonna*; das amorphe Asimin der Samen von *Asimina triloba*; das Azadirin der *Melia Azadirachta*; das Anchietin der Wurzelrinde von *Anchietea salubris*; das Apyrin der Nüsse von *Cocos nucifera* und *C. lapidea*; das Anthemin der *Anthemis arvensis*; das Atherospermin der *Atherosperma moschatum*; das Cicutin der Wurzel von *Cicuta virosa*; das Chaerophyllin der Früchte von *Chaerophyllum bulbosum*; das Crossopterin der Rinde von *Crossopteris Kotschyana*; das Cynapin der *Aethusa Cynapium*; das Bocconin der *Bocconia frutescens*, einer Papaveracee, welches anscheinend den Cheliodoniumbasen nahesteht; das Eupatorin der Blätter und Blüthen der *Eupatoria cannabina* und von *Eupatorium perfoliatum*; das Hymenodyctin: $C^{23}H^{40}N^2$, der Rinde von *Hymenodyction excelsum*; das krystallisirbare Esenbeckin der Rinde von *Esenbeckia febrifuga*; das Isopryn und das Pseudoisopryn der Wurzel von *Isopyrum thalictroïdes*; das krystallisirbare, bei 77° C. schmelzende Jambosin: $C^{10}H^{15}NO^3$, der Wurzelrinde von *Myrtus Jambosa*; das Hederin der Samen von *Hedera Helix*; das Majalin der *Convallaria majalis*; das Morrenin der Wurzel von *Morrenia brachystephana*; das amorphe Nupharin: $C^{18}H^{24}N^2O^2$, der Wurzel von *Nymphaea alba* und *N. lutea*; das Melonenemetin der *Cucumis Melo*; das dem Erythrophleïn (s. S. 1407) nahestehende amorphe Muawin der Rinde des Muawibaums; das Oroxylin der Rinde von *Oroxylum indicum*, welches grosse, gelbe, bei 229° C. schmelzende Krystalle bilden soll; das Oenanthin des Krauts von *Oenanthe fistulosa*; das widerlich riechende,

syrupartige Paronchynin der *Herniaria glabra*; das Pastinacin der Samen von *Pastinaca sativa*; das Palicourin der *Palicouria Markgrafii*; das Piturin (vielleicht identisch mit Nicotin) der *Duboisia Hopwoodii*; das Protamin: $C^9H^{21}N^5O^3$, der Samenfäden des Lachses; das Pyrarin der Rinde von *Pyrus s. Sorbus Aria*; das Saracenin der Wurzel von *Saracenia purpurea*; das Sapotin der *Achras Sapota*; das giftige Temulin der Samen von *Lolium temulentum*; das Thalictrin aus *Thalictrum macrocarpum*; das Trianospermin und das Trianospermatin der Wurzel von *Trianosperma ficifolia*; die Alkaloide der Wurzelrinde von *Xanthoxylon senegalense*, von denen das eine Aehnlichkeit mit dem Berberin hat; das Tylophorin der *Tylophora astmatica*; das Valerianin und das Chatenin der Wurzel von *Valeriana officinalis*; das Viticin und das Castin der Frucht von *Vitex Agnus castus*; das Violin der Wurzel von *Viola odorata* etc.

Das Abrotanin: $C^{21}H^{22}N^2O$, des Krautes von *Artemisia abrotanum* soll nach Giacosa in seinem Verhalten und in seiner Wirkung dem Chinin entsprechen.

Andromedotoxin findet sich in den Blättern und dem Holz von *Andromeda japonica*, *A. polifolia*, in den Blättern und Blumen von *A. Catesbaei*, in den Blättern und jungen Zweigen von *A. Caliculata L.*, in den Blättern und Blumen von *Azalea indica*, von *Rhododendron maximum* und *Rh. ponticum*, in den Blättern von *Rhododendron arboreum* und anderer Rhododendronarten (nicht aber in *Rhododendron ferrugineum* und *Rh. hirsutum*), in den Blättern von *Kalmia angustifolia* und *lanceolata*, von *Monotropa uniflora*, von *Picris formosa* und *ovalifolia*. Es bildet eine farblose, geruchlose, glasglänzende, amorphe Masse, welche wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Andromedotoxin mit rother, Froehde'sches Reagens mit rother, bald in Blau übergehender Farbe. Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch das Alkaloid reducirt. Das Andromedotoxin wirkt stark giftig.

Anagyrin: $C^{14}H^{18}N^2O^2$ (?), ist neben Cytisin (s. S. 1347) in den Samen von *Anagyris foetida*, einer in Südfrankreich und Algier vorkommenden Papilionacee, enthalten. Es bildet eine amorphe, gelbliche Substanz, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Die Salze sind krystallisirbar. Giftig. Die Darstellung des Anagyrins geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die des Cytisins. Die Trennung beider Alkaloide kann leicht durch Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung, wodurch Anagyrin, nicht dagegen Cytisin gefällt wird, bewirkt werden. Gegen Eisenchloridlösung und gegen Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd verhält sich das Anagyrin wie das Cytisin (s. S. 1348).

Damascenin: $C^{10}H^{15}NO^3$, ist zu 0,1 Proc. in den Samen von *Nigella damascena* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahirt man die zerkleinerten Samen wiederholt mit Petroleumbenzin, schüttelt diese Auszüge mit verdünnter Salzsäure aus, macht letztere Lösungen mit Soda alkalisch und schüttelt dann mit Chloroform aus. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende ölige Rückstand erstarrt in einer Kältemischung zu Krystallen, die durch wiederholtes Abpressen zwischen Fliesspapier zu reinigen sind. Das Damascenin bildet blass gelbliche, bläulich fluorescirende, alkalisch reagirende, bei 27° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Petroleumäther und fetten Oelen sind. Diese Lösungen zeigen stark blaue Fluorescenz. Die Lösung in Salpetersäure nimmt bei längerem Stehen eine schön violettrothe Farbe an.

Imperialin: $C^{35}H^{60}NO^4$, ist in den Zwiebeln von *Fritillaria imperialis* (0,08 bis 0,12 Proc.) enthalten. Es bildet kurze, farblose, bei 254° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Chloroform sind.

Fleischbasen. Aus frischem Ochsenfleisch isolirte Gautier folgende Basen: Xanthokreatinin: $C^5H^{10}N^4O$, dünne, schwefelgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln; Chrysokreatinin: $C^5H^8N^4O$, orangegelbe, in Wasser wenig lösliche Krystalle; Amphikreatinin: $C^8H^{19}N^7O^4$, hellgelbe, in Wasser wenig lösliche, schiefe Prismen; Pseudoxanthin: $C^4H^5N^5O$, hellgelbes, dem Xanthin ähnliches Krystallpulver; eine schwache Base: $C^{11}H^{24}N^{10}O^5$ (dünne Tafeln), und eine schwache Base: $C^{12}H^{25}N^{11}O^5$ (seidenglänzende Nadeln).

Ueber die in dem Ochsenfleisch, bezüglich in dem Fleischextract vorkommenden stickstoffhaltigen Säuren: Inosinsäure und Fleischsäure, s. dort.

Hefealkaloid: $C^{13}H^{20}N^4$, soll in vergohrenem Rohzucker, bei Anwendung von Presshefe, vorkommen und aus der eingedampften, angesäuerten Flüssigkeit durch wolframsaures Natrium gefällt werden können.

Ricinin: $C^{17}H^{18}N^4O^4$, neben Ricin (s. dort) der giftige Bestandtheil der Samen von *Ricinus communis*, ist in den Samenschalen zu 0,15, in den Pressrückständen zu 0,03 Proc. enthalten. Zur Darstellung des Ricinins zieht man diese Materialien mit siedendem Wasser aus, dampft diese Auszüge zur Extractdicke ein und extrahirt diese Masse dann mit Alkohol. Der alkoholische Auszug wird hierauf verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt und das restirende Ricinin schliesslich aus heissem Wasser oder aus Alkohol umkrystallisirt. Das Ricinin bildet farblose, glänzende, bei 194° C. schmelzende Tafeln, welche sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform mit neutraler Reaction lösen. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung. Das Ricinin bildet mit Säuren keine Salze. Durch Jod-Jodkaliumlösung und durch Quecksilberchloridlösung wird es gefällt, nicht dagegen durch die sonstigen allgemeinen Alkaloidreagentien. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte farblos, in der Wärme mit bordeauxrother Farbe. $K^2Cr^2O^7$ ruft in der Lösung des Ricinins in concentrirter Schwefelsäure eine intensiv grüne Färbung hervor (M. Soave).

Ptomaïne.

Syn.: Septicine, Leichenalkaloide, animalisches Chinioidin.

Mit obigen Namen bezeichnet man eine Anzahl von basischen Stoffen, welche in Leichentheilen, besonders in den Eingeweiden exhumirter Cadaver, vermuthlich in Folge einer Zersetzung von Eiweisskörpern, oder als basische Stoffwechselproducte der Bacterien, vorkommen. Da diese Stoffe nicht allein die Mehrzahl der allgemeinen Reactionen der Pflanzenbasen liefern, sondern sogar in ihrem chemischen und physiologischen Verhalten einigen bestimmten Alkaloiden sehr nahe stehen, so sind dieselben für die toxikologisch-chemische Analyse, und zwar speciell für die Ausmittelung der Alkaloide, von hoher Bedeutung. Diese Bedeutung ist nicht nur eine theoretische, sondern sie ist schon mehrfach zu einer praktischen geworden, indem Sachverständige Ptomaïne für ein Pflanzenalkaloid hielten und hierdurch das Leben angeklagter Individuen auf das Bedenklichste gefährdeten. Einzelne von diesen Ptomaïnen scheinen giftig zu sein, andere sind es nicht; einige derselben sind flüssig und flüchtig, andere flüssig und nicht flüchtig und wieder andere fest und krystallinisch. Auf der Zunge verursachen sie meist Vertaubung; ihr Geschmack ist ein scharfer, jedoch keineswegs bitterer. Ihr Verhalten gegen Lösungsmittel

ist ein sehr verschiedenes; einige werden von Aether aus saurer und aus alkalischer Lösung aufgenommen, andere werden nur durch Chloroform oder Amylalkohol ausgezogen, und wieder andere werden von keinem dieser Lösungsmittel den zu extrahirenden Massen entzogen, sondern verbleiben in dem Ausschüttelungsrückstand. Manche Ptomaïne sind sehr leicht oxydirbar, so dass sie schon beim Verdunsten der zum Ausschütteln benutzten Lösungsmittel theilweise zersetzt und in Producte umgewandelt werden, welche in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Das Verhalten der Ptomaïne gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien ist nicht immer dasselbe, so dass einige mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Cadmiumjodid-Jodkalium Niederschläge geben, andere dagegen wieder nicht. Mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure liefern sie meist krystallisirbare Verbindungen. Im Allgemeinen zeichnen sie sich durch stark reducirende Eigenschaften aus; sie führen z. B. Ferricyankalium in Ferrocyankalium über. Da jedoch verschiedene Pflanzenbasen in mehr oder minder starkem Maasse das gleiche Verhalten zeigen, so ist dasselbe nicht zur Erkennung oder Identificirung der Ptomaïne verwendbar. Mit verschiedenen Reagentien liefern sie Farbenreactionen, welche denen einzelner Pflanzenbasen, wie z. B. dem Delphinin, Aconitin, Morphin, Codeïn, sehr ähnlich sind. Gewöhnlich ist es jedoch nur die eine oder die andere der charakteristischen Reactionen einer Pflanzenbase, welche mit denen eines Ptomaïns eine gewisse Aehnlichkeit hat, wogegen die übrigen keinerlei Aehnlichkeit damit zeigen. Auch in der physiologischen Wirkung unterscheiden sich die Ptomaïne meist sehr wesentlich von denjenigen Pflanzenbasen, mit welchen sie äusserlich oder durch diese oder jene Reaction in gewisser Beziehung zu stehen scheinen. Die Einzelkenntniss der Ptomaïne ist in Anbetracht der Verschiedenartigkeit, welche sie in dem chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten zeigen, je nachdem sie unter diesen oder jenen Bedingungen entstanden sind, noch eine sehr unvollständige. Um sich daher in gerichtlich-chemischen Fällen bei der Ausmittelung von Alkaloiden vor einer Verwechslung von Ptomaïnen mit Pflanzenbasen nach Möglichkeit zu schützen, ist es ein absolutes Erforderniss, das Verhalten des abgeschiedenen alkaloidartigen Stoffs nicht nur durch einzelne Reactionen mit einer bestimmten Pflanzenbase zu identificiren, sondern die Gesammtzahl der von letzterer bekannten Reactionen hierbei in Vergleich zu ziehen, eventuell sich sogar noch nach neuen übereinstimmenden, bezüglich unterscheidenden Merkmalen umzusehen. Mit der chemischen und physikalischen Prüfung hat ferner ein sorgfältiges Studium der physiologischen Wirkung des fraglichen Körpers stets Hand in Hand zu gehen.

Es ist bisher kein Ptomaïn sicher bekannt, welches in seinen physikalischen Eigenschaften, seinen gesammten Reactionen, seiner physiologischen Wirkung, sowie der Art seiner Abscheidung **vollständig** mit einem Pflanzengift übereinstimmt.

Ein Reagens oder ein Verhalten, durch welches die Ptomaïne scharf von den Alkaloiden unterschieden oder getrennt werden könnten, ist bisher nicht bekannt. Auch die Angaben von Tamba und Hilger, dass die Ptomaïne in ätherischer Lösung durch ätherische Oxalsäurelösung nicht, die meisten Alkaloide dagegen gefällt werden sollen, scheint nicht allgemein gültig zu sein, wenigstens wird Cadaverin auch hierbei gefällt.

Coniinähnliche Ptomaïne sind verhältnissmässig häufig, jedoch mit abweichenden Eigenschaften, in den Eingeweiden von stark in Fäulniss übergegangenen, längere Zeit beerdigten Cadavern gefunden worden. Diese Ptomaïne sind farblose oder schwach gelb gefärbte, stark alkalisch reagirende Flüssig-

keiten von mehr oder minder deutlich ausgeprägtem Coniingeruch und meist von scharfem, tabakartigem Geschmack. Ein Theil dieser coniinartigen Ptomaïne ist nicht giftig, ein anderer Theil derselben wirkt toxisch, jedoch ist es bisher unentschieden, ob die physiologische Wirkung mit der des echten Coniins übereinstimmt. Es zerfallen dieselben ferner in flüchtige und nicht flüchtige; in wasserlösliche, deren Lösung ähnlich der des Coniins beim Erwärmen getrübt wird, und in wasserunlösliche; in solche, die aus saurer und aus alkalischer Lösung mit Aether ausgeschüttelt werden können, und solche, die nur aus alkalischer Flüssigkeit in ätherische Lösung gehen. In dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien stimmen die coniinartigen Ptomaïne mit dem echten Coniin meist überein. Schwanert beobachtete ein solches, welches das Froehde'sche Reagens beim Erwärmen nach kurzer Zeit prachtvoll blau färbte. Selmi will sogar ein Ptomaïn aufgefunden haben, welches chemisch und physiologisch mit dem echten Coniin übereinstimmte. Die Richtigkeit dieser Angabe vorausgesetzt, dürfte es allerdings unter Umständen für den Gerichtschemiker schwierig sein, zu entscheiden, ob ein nach dem Stas-Otto'schen Verfahren (s. S. 1259) aus Leichentheilen abgeschiedenes flüssiges Alkaloid echtes Coniin oder nur ein coniinartiges Ptomaïn ist. In einem derartigen Fall wird nur die Art der Krankheit und des Todes, sowie der Sectionsbefund eine Entscheidung ermöglichen. Eine analytische Prüfung im Verein mit einer physiologischen wird jedoch mit Sicherheit immer zu einer Entscheidung führen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode des betreffenden Individuums zur Ausführung gelangt, mithin durch vorgeschrittene Fäulniss eine Bildung von Ptomaïnen noch nicht veranlasst worden ist.

Ein dem Nicotin ähnlich reagirendes, in Aether lösliches Ptomaïn von curareartiger Wirkung ist von Tamba aus gefaultem Pferdefleisch isolirt worden. Aus gefaulten Seepolypen schied Oechsner de Coninck ein angenehm, nach blühendem Ginster riechendes, gegen 230° C. siedendes Ptomaïn: $C^{10}H^{15}N$, ab, welches bei der Oxydation Nicotinsäure (s. S. 1227) liefert.

Ein mit dem Delphinin von italienischen Sachverständigen verwechseltes Ptomaïn stimmte mit jenem Alkaloid insofern überein, als es beim Erwärmen mit Phosphorsäure eine Rothfärbung, und bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune Färbung lieferte. Es unterschied sich davon jedoch im Geschmack und in der physiologischen Wirkung, sowie auch in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Bromwasser und gegen Froehde's Reagens (fehlende Rothfärbung, vergl. S. 1319). Die ätherische Delphininlösung giebt ferner mit frisch bereiteter ätherischer Lösung von neutralem Platinchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher sich in einem gleichen Volumen absoluten Alkohols nicht löst; im Weitern liefert sie mit Gold-Natriumthiosulfat einen Niederschlag. Das delphininartige Ptomaïn lieferte letztere beiden Reactionen nicht.

Selmi beobachtete ferner ein Ptomaïn, welches mit dem Morphin bezüglich der Fähigkeit, aus Jodsäurelösung Jod frei zu machen, übereinstimmte, welches jedoch in der physiologischen Wirkung, sowie in dem übrigen Verhalten gegen Agentien keinerlei Aehnlichkeit mit dem Morphin zeigte. Aehnliches gilt von einem Ptomaïn, welches beim Lösen in concentrirter Salzsäure, der eine geringe Menge concentrirter Schwefelsäure zugesetzt ist, und Eindampfen bei 100 bis 120° C., entsprechend dem Codeïn, einen roth gefärbten Rückstand lieferte, welches aber in seinen sonstigen Reactionen keinerlei Uebereinstimmung mit letzterem Alkaloid zeigte.

Von Ciotto ist ein Ptomaïn beobachtet worden, welches mit dem Strychnin in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine grosse

Aehnlichkeit zeigte, welches jedoch nicht den intensiv bitteren Geschmack jener Base besass und auch nicht die tetanische Wirkung derselben ausübte.

Zu den Ptomaïnen gehört mit Wahrscheinlichkeit auch das krystallisirbare Alkaloid, welches von Sonnenschein und Zülzer aus putriden Flüssigkeiten abgeschieden wurde. Dasselbe steht sowohl äusserlich als auch zum Theil durch die physiologische Wirkung — Pupillenerweiterung, Beschleunigung der Herzthätigkeit — dem Atropin und Hyoscyamin nahe. Dasselbe liefert jedoch die Vitali'sche Reaction (s. S. 1332) sehr undeutlich. In neuerer Zeit sind mehrfach atropinartig wirkende Ptomaïne, Ptomatropine, aus faulem Fleisch, Fisch, Wurst etc. abgeschieden worden, die jedoch chemisch und zum Theil auch physiologisch gewisse Verschiedenheiten vom wirklichen Atropin zeigten.

Auch das von Schmiedeberg und Bergmann aus putriden Flüssigkeiten, insbesondere aus gefaulter Hefe, isolirte, stark basische, giftig wirkende Sepsin gehört zur Gruppe der Ptomaïne. Aehnliches gilt von dem tetanisirend wirkenden, sich dem Strychnin auch in den Reactionen anschliessenden Alkaloid, welches im verdorbenen Mais aufgefunden ist. Ueber ein dem Colchicin ähnliches Ptomaïn s. S. 1301 u. f. Auch das sogenannte Wurstgift (s. unten), Fischgift, Muschelgift, Mehlgift und Käsegift (Tyrotoxin) dürften in naher Beziehung zu den Ptomaïnen stehen. Das Gleiche gilt von den Leucomaïnen, welche Gautier im Speichel, in den Excrementen, im Schlangengift auffand.

Als basische Stoffwechselproducte der Bacterien sind besonders von Brieger, Gautier, Guareschi, Nencki, Oechsner de Coninck, Marino-Zuco, Finkler und Anderen aus faulendem Fleisch und anderen eiweisshaltigen, in Zersetzung begriffenen Producten die nachstehenden Basen isolirt worden. Dieselben gehören meist der Fettkörperclasse, und nur wenige der Gruppe der aromatischen Verbindungen an:

Methylamin: $NH^2.CH^3$; Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$ (giftige Wurst, faule Hefe, fauler Leim, faule Fische); Trimethylamin: $N(CH^3)^3$; Aethylamin: $NH^2.C^2H^5$; Diäthylamin: $NH(C^2H^5)^2$; Triäthylamin: $N(C^2H^5)^3$ (faule Fische); Propylamin: $NH^2.C^3H^7$ (fauler Leim); Tetanotoxin: $C^5H^{11}N$, giftig (Culturen des *Tetanusbacillus*); Collidin: $C^8H^{11}N$ (fauler Leim); Hydrocollidin: $C^8H^{13}N$, sehr giftig (faule Makrelen, faules Pferdefleisch); Parvolin: $C^9H^{13}N$ (faule Makrelen); Corindin (?): $C^{10}H^{15}N$, giftig (faules Fibrin); Spermin: C^2H^5N, ungiftig, Choleraculturen; Aethylidendiamin: $C^2H^8N^2$, giftig (faule Dorsche); Putrescin: $C^4H^{12}N^2$ (faules Fleisch, Leichen etc.); Cadaverin: $C^5H^{14}N^2$ (faules Fleisch, faule Fische etc.); Neuridin: $C^5H^{14}N^2$, ungiftig (Leichen, verdorbene Wurst etc.); Saprin: $C^5H^{14}N^2$, ungiftig (Leichen); Methylguanidin: $C^2H^7N^3$, giftig (faules Fleisch, Choleraculturen); Mydin: $C^8H^{11}NO$, nicht giftig (menschliche Leichen); Neurin: $C^5H^{13}NO$ (s. S. 670), giftig (faules Fleisch); Cholin: $C^5H^{15}NO^2$ (s. S. 660), nicht giftig (verdorbene Leberwürste); Betaïn: $C^5H^{11}NO^2 + H^2O$ (s. S. 385), nicht giftig (Miesmuschel); Muscarin: $C^5H^{15}NO^3$, giftig (faule Dorsche); Mydatoxin: $C^6H^{13}NO^2$, giftig (faules Fleisch, Leichen); Mytilotoxin: $C^6H^{15}NO^2$, giftig (giftige Miesmuschel); Gadinin: $C^7H^{17}NO^2$, giftig (faule Dorsche); Typhotoxin: $C^7H^{17}NO^2$, giftig (Typhusculturen); Pyocyanin: $C^{14}H^{14}NO^2$, ungiftig (blauer Eiter); Tetanin: $C^{14}H^{30}N^2O^4$, giftig (Tetanusculturen); giftige, bisher unbenannte Basen aus faulendem Fleisch: $C^{17}H^{28}N^4$; $C^5H^{11}NO^2$; $C^6H^{15}NO^2$; $C^7H^{18}N^2O^2$; $C^5H^{12}N^2O^2$; $C^{14}H^{20}N^2O^4$ (faules Fibrin).

Ueber die Toxalbumine (siehe dort).

O. Bitterstoffe.

Mit dem Namen „Bitterstoffe“ pflegt man eine grosse Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, bitter schmeckender, farbloser oder doch nur wenig gefärbter Verbindungen zusammenzufassen, welche fertig gebildet im Pflanzenreich vorkommen. Die Kenntniss der Mehrzahl dieser Körper ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte; es ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass bei einem eingehenden Studium die Classe von Verbindungen allmälig vollständig als solche verschwindet, da nach Erforschung ihrer Constitution es gelingen wird, sie in die verschiedenen Gruppen wohl charakterisirter organischer Körper einzureihen.

Obschon die Bitterstoffe in fast allen Pflanzenfamilien vorkommen, so giebt es doch einige, welche sich durch Reichthum und Mannigfaltigkeit an diesen Verbindungen besonders auszeichnen (wie z. B. die Familien der Compositen, der Labiaten, der Gentianeen), während andere nur vereinzelte Vertreter davon aufzuweisen haben (z. B. die Familie der Gramineen, der Leguminosen, der Papaveraceen, der Solaneen, sowie die Kryptogamen).

Die Darstellungsweise der Bitterstoffe ist entsprechend den Eigenschaften derselben eine sehr verschiedene. Die Anwendung hoher Temperatur, starker Mineralsäuren, ätzender Alkalien, sowie oxydirend wirkender Agentien ist hierbei im Allgemeinen möglichst zu vermeiden. Einige Bitterstoffe scheiden sich bereits beim vorsichtigen Eindampfen der wässerigen oder alkoholischen, eventuell zuvor durch Thierkohle entfärbten Auszüge der betreffenden Pflanzentheile in nahezu reiner Gestalt aus (z. B. Aloïn, Pikrotoxin), andere werden bei der Digestion ihrer wässerigen Lösung mit reiner Thierkohle von letzterer aufgenommen und können derselben, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, durch Auskochen mit Alkohol wieder entzogen werden (z. B. Marubiin, Gentiopikrin). Manche Bitterstoffe können auch durch Gerbsäure, andere durch neutrales oder basisches Bleiacetat aus ihren wässerigen Lösungen abgeschieden und alsdann aus jenen Niederschlägen weiter isolirt werden.

Eigenschaften. Die Bitterstoffe bilden feste, meist krystallisirbare, zum Theil jedoch auch amorphe Körper von neutraler oder schwach saurer Reaction. Ihr Geschmack ist meist ein ausgeprägt bitterer, ihre physiologische Wirkung bisweilen eine stark giftige. In Wasser sind sie nur zum Theil löslich, die darin schwer- oder unlöslichen werden jedoch leicht von Alkohol, Aether oder Chloroform aufgenommen. Gegen Agentien verhalten sie sich ziemlich indifferent; nur sehr wenige liefern mit Basen oder mit Säuren krystallisirbare Verbindungen, die Mehrzahl derselben wird dagegen, namentlich wenn jene Agentien in der Wärme darauf einwirken, ohne Bildung von Zucker in harzartige Massen verwandelt, einige werden auch in einfachere Verbindungen gespalten (z. B. Peucedanin, Laserpitin). Starke Salpetersäure führt einige der Bitterstoffe zunächst in Nitroverbindungen über, um jedoch bei weiterer Einwirkung meist reichliche Mengen von Oxalsäure zu erzeugen. Letztere Säure wird auch nicht selten gebildet beim Schmelzen der Bitterstoffe mit Kali- oder Natronhydrat.

Einige Bitterstoffe finden als solche arzneiliche Anwendung, andere bedingen die Wirksamkeit zahlreicher arzneilich angewendeter Pflanzen und Pflanzenproducte.

Untersuchung des Biers etc. auf fremde Bitterstoffe nach Dragendorff. 2 Liter des zu prüfenden Biers werden im Wasserbad bis auf die Hälfte eingedampft, die noch heisse Flüssigkeit wird mit so viel stark basischen Bleiacetats (eventuell mit gewöhnlichem Bleiessig und etwas Ammoniak) versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht, und das entstandene Präcipitat, geschützt vor dem zersetzenden Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure, rasch abfiltrirt. Ein Auswaschen des Niederschlags ist nicht rathsam. Je reicher der angewendete Bleiessig an Bleioxyd ist, um so vollständiger werden die Hopfenbestandtheile aus dem Bier entfernt. Aus dem Filtrat wird sodann der Bleiüberschuss durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure beseitigt; ein schnelles Sedimentiren des ausgeschiedenen Bleisulfats wird erreicht, wenn man der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Schwefelsäure circa 40 Tropfen einer wässerigen Gelatinelösung (1 : 20) zumischt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit darf, wenn das geprüfte Bier unverfälscht war, nicht mehr bitter schmecken. Zur weiteren Untersuchung wird dieselbe hierauf mit so viel Ammoniak versetzt, dass alle Schwefelsäure und ein Theil der Essigsäure neutralisirt werden (Methylanilinviolettlösung darf durch einige Tropfen nicht mehr blau gefärbt werden, vergl. S. 341) und alsdann auf 250 bis 300 ccm verdunstet. Der Rückstand wird, um Dextrin etc. zu fällen, mit 4 Vol. absoluten Alkohols gemischt, die Mischung gut durchgeschüttelt und nach 24stündigem Stehen im Keller filtrirt. Nachdem aus dem Filtrat der grösste Theil des Alkohols wieder abdestillirt ist, schüttelt man zunächst die saure Flüssigkeit nach einander mit Petroleumäther, Benzol und Chloroform aus und wiederholt alsdann die Ausschüttelung mit diesen drei Lösungsmitteln in der angegebenen Reihenfolge, nachdem die wässerige Flüssigkeit durch Ammoniakzusatz alkalisch gemacht ist. Reines Bier, aus Malz und Hopfen bereitet, zeigt bei der Behandlung nach obigen Angaben folgendes Verhalten:

Petroleumäther (Siedep. 33 bis 60° C.) nimmt nur geringe Mengen fester und flüssiger Bierbestandtheile auf, darunter den in jedem Bier enthaltenen Fusel. Der Geschmack des Verdunstungsrückstands ist kaum bitterlich; er wird durch reine concentrirte Schwefelsäure, durch Schwefelsäure und Zucker, sowie durch Salpetersäure nur gelblich, durch concentrirte Salzsäure nahezu farblos gelöst. Benzol entzieht dem Bier nur sehr geringe Mengen einer harzartigen, nur schwach bitterlich schmeckenden Substanz, welche gegen die erwähnten Säuren sich ähnlich wie der Rückstand des Petroleumätherauszugs verhält und welche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gelöst mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien, wie Jod- und Bromlösung, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Cadmiumjodid, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure und Kaliumdichromat keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reducirt. Mit Phosphomolybdänsäure giebt sie erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Chloroform verhält sich ähnlich dem Benzol. Aus der ammoniakalisch gemachten, von Chloroform zuvor befreiten Flüssigkeit nimmt Petroleumäther so gut wie nichts auf. Benzol entzieht ihr nur Spuren einer Substanz, die bisweilen aus ätherischer Lösung krystallisirt, welche jedoch keine charakteristischen Farbenreactionen zeigt und keine physiologische Wirkung ausübt.

Folgende Hopfensurrogate lassen sich nach der beschriebenen Methode im Bier nachweisen:

Wermuth: In dem Petroleumätherauszug der sauren Flüssigkeit findet sich ätherisches Oel, welches an seinem Geruch erkannt werden kann, und ein Theil des Bitterstoffs. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Verdunstungs-

rückstand braun; beim längeren Stehen geht die Färbung in Violett über. Schwefelsäure und etwas Zucker erzeugen allmälig eine rothviolette Lösung. Wird ein Theil des Verdunstungsrückstands in wenig Wasser gelöst, so reducirt die filtrirte Lösung ammoniakalische Silberlösung, während sie mit Goldchlorid und Kalium-Quecksilberjodid Fällungen, mit Gerbsäure, Jod-Jodkalium- und Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert. Benzol und Chloroform nehmen ebenfalls Bitterstoff auf, welcher die gleichen Reactionen liefert.

Ledum palustre (Porst): Petroleumäther entzieht das charakteristisch riechende ätherische Oel. Benzol und Chloroform nehmen amorphe, bitter schmeckende Massen auf, welche mit Schwefelsäure und Zucker dunkelrothviolette Lösungen geben und mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gekocht den eigenartigen Geruch nach Ericinol entwickeln. Goldchlorid und alkalische Kupferlösung werden reducirt, Jod-Jodkalium und Gerbsäure bewirken Fällungen. Die Ausschüttelungen mit Benzol und Chloroform, ebenso die aus alkalischer Lösung, zeigen wenig Charakteristisches.

Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*): Benzol und noch reichlicher Chloroform nehmen das intensiv bitter schmeckende Menyanthin auf. Der Verdunstungsrückstand entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:100) den bittermandelölartigen Geruch des Menyanthols; er reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung; seine wässerige Lösung wird durch Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt. Petroleumäther löst nur Spuren des Bitterstoffs auf.

Quassia: Petroleumäther löst nur sehr wenig; Benzol und namentlich Chloroform nehmen das intensiv bitter schmeckende Quassiin auf.

Kokkelskörner: Petroleumäther und Benzol nehmen kein Pikrotoxin auf, wohl aber Chloroform. Ueber das Verhalten desselben siehe dort.

Coloquinten: Das in denselben enthaltene Colocynthin wird von Petroleumäther und von Benzol nicht aufgenommen, wohl aber durch Chloroform. Der Rückstand liefert nach mehrmaligem Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform die Reactionen des Colocynthins (siehe dort).

Weidenrinde: Das Salicin lässt sich aus saurer Lösung durch Petroleumäther, Benzol und Chloroform nur schwierig, dagegen leicht durch Amylalkohol ausschütteln. Mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1:4) erwärmt, entwickelt es den Geruch nach salicyliger Säure.

Auch gewisse bittere Bestandtheile des *Capsicum annuum*, der *Daphne Mezereum*, der *Erythraea Centaurium* und des *Cnicus benedictus* lassen sich aus saurer Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol gewinnen und eventuell durch ihren eigenartigen Geruch und Geschmack erkennen.

Ueber den Nachweis des Colchicins, des Strychnins und der Pikrinsäure im Bier siehe S. 1283, 1301 und 920.

Nicht sicher nachzuweisen sind auf dem angegebenen Wege die Bitterstoffe der Aloë und des Enzians. Zum Nachweis der Aloë behandelt man das zu prüfende Bier nicht mit basischem, sondern mit neutralem Bleiacetat und schüttelt schliesslich mit Amylalkohol aus. Nach Verdunstung der Amylalkoholauszüge bleibt alsdann ein Rückstand, der den charakteristischen Aloëgeschmack besitzt, mit Brom-Bromkalium, Bleiessig und Quecksilberoxydulnitrat Niederschläge liefert, sowie alkalische Kupferlösung und Goldchloridlösung reducirt. Durch Gerbsäure wird die wässerige Lösung des Rückstands gleichfalls gefällt, der Niederschlag jedoch durch einen Ueberschuss des Fällungs-

mittels theilweise wieder gelöst. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, liefert der Aloërückstand Pikrinsäure. Vergl. auch S. 1494.

Zur Erkennung des **Enzians** fällt man ebenfalls mit **neutralem** Bleiacetat aus, entfernt den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, verdunstet die klare Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz und unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Das neutralisirte Dialysat wird alsdann mit neutralem Bleiacetat versetzt, aus dem Filtrat das Enzianbitter mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit mit Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt. Das hierdurch isolirte Enzianbitter muss sich durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden. Enzianbitter reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung und wird durch Brom-Bromkalium, Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphomolybdänsäure gefällt.

Nach vorstehenden Methoden lassen sich nach **Dragendorff** in je 1 Liter Bier nachweisen: 0,25 g Wermuthkraut, 4 g ungetrocknetes *Ledum palustre*, 4 g *Menyanthes trifoliata*, 1 g Quassia, 8 g Kokkelskörner, 1 g Coloquintenmark, 5 g Weidenrinde, 5 g *Cnicus benedictus*, 4 g *Erythraea Centaurium*, 5 g *Cortex Mezereï*, 0,25 g *Capsicum annuum*, 0,25 g Aloë und 6 g Enzianwurzel.

Santonin: $C^{15}H^{18}O^3$.

Moleculargewicht: 246.

(In 100 Theilen, C: 73,17; H: 7,32; O: 19,51.)

Santoninum.

Geschichtliches. Das Santonin ist fast gleichzeitig, und zwar unabhängig von einander, im Jahre 1830 vom Apotheker **Kahler** in Düsseldorf und vom Apotheker **Alms** in Mecklenburg entdeckt und später von H. **Trommsdorff** (1834), **Liebig** (1834), **Heldt** (1848), **Hesse** (1873), **Cannizaro**, J. **Klein** und Anderen näher untersucht worden. Gegenwärtig werden grosse Mengen von Santonin in der Heimath der *Artemisia maritima* dargestellt, so z. B. in Tschimkent in der Provinz Taschkent und in Orenburg, südlich vom Ural.

Vorkommen. Das Santonin findet sich neben **Artemisin** (s. S. 1492) in einer Menge von 2 bis 3 Proc. in dem sogenannten Wurmsamen, den vor der vollständigen Entwickelung gesammelten Blüthenköpfchen der turkestanischen Form von *Artemisia maritima*. Nach dem Aufblühen verschwindet das Santonin daraus. Von den übrigen Artemisiaarten enthält nur noch *Artemisia gallica* Santonin.

Darstellung. Behufs Gewinnung des Santonins führt man dasselbe in das in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht lösliche Calciumsalz der Santoninsäure: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$, über und scheidet aus letzterem alsdann durch Zusatz von Salzsäure das Santonin wieder ab:

$$2\,C^{15}H^{18}O^3 + Ca(OH)^2 = (C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$$
$$(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca + 2\,HCl = 2\,C^{15}H^{18}O^3 + CaCl^2 + 2\,H^2O.$$

Zu diesem Zweck kocht man ein Gemisch von 4 Thln. grob gepulverten, zweckmässig erst von ätherischem Oel (s. S. 1142) befreiten Wurmsamens und $1^1/_2$ Thln. zuvor gelöschten Aetzkalks, mit 15 bis 20 Thln. Alkohol von 50 bis 60 Proc. zwei- bis dreimal aus, destillirt hierauf den Alkohol von den zuvor colirten Auszügen ab und dampft den Rückstand auf 15 Thle. ein. Fügt man

alsdann unter Umrühren vorsichtig verdünnte Salzsäure oder Essigsäure zu, so scheidet sich zunächst ein braun gefärbtes Harz aus; übersättigt man nach Entfernung desselben die Flüssigkeit schwach mit jenen Säuren, so krystallisirt beim ruhigen Stehen fast die Gesammtmenge des Santonins aus. Das Rohsantonin wird hierauf gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und aus der 10fachen Menge siedenden Alkohols unter Zusatz von etwas reiner Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Santonin in farblosen Krystallen aus, welche alsdann vor Licht geschützt zu sammeln, zu trocknen und aufzubewahren sind.

Die harzigen Bestandtheile der alkoholischen Rohsantoninlösung lassen sich auch durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat abscheiden.

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, geruchlose, bitter schmeckende, in grösseren Dosen giftig wirkende, glänzende Täfelchen, welche dem rhombischen System angehören. Das specifische Gewicht derselben beträgt bei 21° C. 1,247. Es schmilzt bei 170° C. unzersetzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen, bisweilen auch zu einer amorphen Masse erstarrt. Letztere nimmt wieder krystallinische Beschaffenheit an, wenn sie mit einer Spur Chloroform berührt wird. Erhitzt man es in kleiner Menge vorsichtig über seinen Schmelzpunkt hinaus, so liefert es weisse Dämpfe, die sich zu nadelförmigen Krystallen von unverändertem Santonin verdichten. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme. Das trockne, befeuchtete oder in Lösung befindliche Santonin nimmt am Licht allmälig eine gelbe Farbe an; im Sonnenlicht tritt diese Färbung sehr rasch und zuweilen unter Zerspringen der trocknen Krystalle ein. Das Santonin löst sich in 5000 Thln. kalten und 250 Thln. siedenden Wassers, sowie in 44 Thln. kalten und 3 Thln. kochenden Alkohols von 90 Proc. Dasselbe wird ferner aufgenommen von 125 Thln. kalten und von 75 Thln. siedenden Aethers, sowie von 4 Thln. Chloroform. Auch in Essigsäure und in anderen concentrirten Säuren, sowie in fetten und in ätherischen Oelen ist es löslich, kaum dagegen in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung besitzt neutrale Reaction und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das gelb gewordene Santonin löst sich in Alkohol und Chloroform zu blassgelben Flüssigkeiten, welche beim Verdunsten jedoch wieder farbloses Santonin zurücklassen. Aetzende und kohlensaure Alkalien, sowie ätzende alkalische Erden lösen das Santonin leicht auf unter Bildung von Salzen der einbasischen Santoninsäure: $C^{15}H^{20}O^{4}$, als deren Anhydrid (Lacton) das Santonin aufzufassen ist. Versetzt man die Lösung dieser Salze mit Salzsäure im Ueberschuss, so scheidet sich zunächst Santoninsäure ab, welche durch sofortiges Ausschütteln mit Aether der Mischung entzogen werden kann; überlässt man jedoch die mit Salzsäure übersättigte Lösung vor dem Ausschütteln mit Aether einige Zeit sich selbst, so verwandelt sich die Santoninsäure unter Abspaltung von Wasser rasch wieder in ihr Anhydrid, das Santonin.

Die Santoninsäure: $C^{15}H^{20}O^{4}$, bildet weisse, rhombische Krystalle, welche am Licht nicht gelb werden. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser. In Alkohol und in Chloroform ist sie leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Die wässerige Lösung besitzt stark saure Reaction. Versetzt man die wässerige Lösung der Santoninsäure mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich alsbald, besonders bei gelinder Erwärmung, Santonin ab. Bei 120° C. wird die Santoninsäure in Wasser und Santonin zerlegt; ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb dieser Zersetzungstemperatur. Eine mit der Santoninsäure isomere Säure, die Santonsäure: $C^{15}H^{20}O^{4}$, wird gebildet, wenn man Santonin in heiss gesättigtes Barytwasser einträgt, die Mischung

12 Stunden lang kocht und sie alsdann, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, mit Aether ausschüttelt. Sie bildet farblose, rhombische, bei 161 bis 162° C. schmelzende, lichtbeständige Krystalle, welche sich wenig in kaltem, viel in kochendem Wasser lösen, auch leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich sind. Die Santonsäure kann nicht in Santonin zurückverwandelt werden. Der Santoninsäure nahestehend ist die zweibasische Photosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^5$, welche, neben rechtsdrehender, einbasischer Isophotosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^5$, bei 30- bis 40tägiger Einwirkung des Sonnenlichts auf eine 7 procentige Lösung von Santonin in Essigsäure von 80 Proc. gebildet wird. Dieselbe ist linksdrehend; sie bildet prismatische, bei 153° C. schmelzende Krystalle, welche kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Der Aethyläther der Photosantonsäure: $C^{15}H^{19}(C^2H^5)O^4$, das sogenannte Photosantonin, wird neben isomeren Verbindungen gebildet bei 30- bis 40tägiger Einwirkung des Sonnenlichts auf eine 2 procentige Lösung von Santonin in Alkohol von 90 Proc.

Das Photosantonin bildet farblose, bei 68 bis 69° C. schmelzende Krystalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether sind.

Wird 1 Thl. Santoninsäure mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad erhitzt und die Lösung alsdann mit Wasser verdünnt, so krystallisirt nach 24 Stunden ein bei 137 bis 138° schmelzendes Isomeres des Santonins aus. Zwei weitere Isomere des Santonins werden gebildet beim längeren Kochen der Santonsäure mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor. Diese als Metasantonine bezeichneten Verbindungen krystallisiren in Nadeln, welche bei 160° C., bezüglich bei 212° C. schmelzen. Wird die Santonsäure mit Eisessig erhitzt und der nach dem Abdestilliren der Essigsäure verbleibende Rückstand auf 180° C. erhitzt, so liefert er das bei 127° C. schmelzende Santonid: $C^{15}H^{18}O^3$. Das damit isomere, bei 110° schmelzende Parasantonid: $C^{15}H^{18}O^3$, entsteht, wenn das Erhitzen bis auf 260° C. ausgedehnt wird.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Santonin zunächst ohne Färbung und ohne Zersetzung auf; bei längerem Stehen, besonders bei gelinder Wärme, findet jedoch allmälig Gelb- bis Gelbrothfärbung statt. In letzterem Fall scheidet Wasser neben unverändertem Santonin braunrothe Harzflocken ab. Wird 1 Thl. Santonin mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure drei Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und diese Flüssigkeit alsdann mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das bei 137 bis 138° C. schmelzende Isosantonin: $C^{15}H^{18}O^3$, ab. Von concentrirter Salpetersäure wird das Santonin anfänglich ohne Zersetzung gelöst, beim Erwärmen damit findet unter Bildung von Oxalsäure, Bernsteinsäure, CO^2 und HCN tiefer greifende Zersetzung statt. Bei mehrstündigem Stehen von 150 g Santonin mit 1 Liter rauchender Salzsäure wird das Santonin in Desmotroposantonin: $C^{15}H^{18}O^3$, verwandelt; glänzende, schwer lösliche, bei 260° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung in absolutem Alkohol rechts dreht. Gegen Kaliumpermanganat erweist sich das Santonin sehr beständig; Chromsäure wird durch dasselbe unter Entwickelung von CO^2 zu Chromoxyd reducirt. Bei der Einwirkung von Chlor, bezüglich von Brom auf Santonin, welches in Wasser suspendirt ist, scheinen Substitutionsproducte gebildet zu werden. Wirkt dagegen Brom in essigsaurer Lösung darauf ein, so entsteht ein Additionsproduct, das Santoninacetatdibromid: $C^{15}H^{18}O^3.C^2H^4O^2.Br^2$. Durch Kochen mit Alkohol geht letzteres in Monobromsantonin: $C^{15}H^{17}BrO^3$, über, welches in weissen, bei 150° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Kochende Kalilauge regenerirt Santonin aus dem Santoninacetatdibromid. PCl^5 erzeugt die krystallisirbare, bei 171 bis 172° C. schmelzende Verbindung $C^{15}H^{15}Cl^3O^2$. Acetylchlorid wirkt nicht darauf ein. Wird Santonin mit einem

Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor längere Zeit gekocht, so geht es in die in langen, glänzenden, bei 178 bis 179° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende, santonige Säure: $C^{15}H^{20}O^3$, über. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen von isosantoniger Säure: $C^{15}H^{20}O^3$, welche in farblosen, bei 154° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch Erhitzen mit Barythydrat auf 350° C. gehen letztere Verbindungen in das in leichten, bei 135° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Dimethylnaphtol: $C^{10}H^5(CH^3)^2.OH$, über. Wird die santonige Säure auf 300 bis 350° C. erhitzt, so zerfällt sie in Propionsäure und in Hydrodimethylnaphtol: $C^{10}H^7(CH^3)^2.OH$, welches seidenglänzende, bei 113° C. schmelzende, mit den Wasserdämpfen flüchtige Nadeln bildet; das Santonin scheint somit ein Abkömmling des Naphtalins: $C^{10}H^8$, zu sein. Dimethylnaphtol wird neben Dimethylnaphtalin: $C^{10}H^6(CH^3)^2$, und Propylen: C^3H^6, auch gebildet beim Glühen von Santonin mit Zinkstaub. Wird Santonin allein destillirt, so entsteht, neben anderen Körpern, ein Dinaphtol: $(C^{12}H^{13}O)^2$, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 97 bis 98° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Kali- oder Natronhydrat liefert das farblose Santonin eine schön carminroth gefärbte Lösung, die allmälig eine rothgelbe, mehr und mehr verblassende Färbung annimmt. Gelb gefärbtes Santonin löst sich in alkoholischer Kali- oder Natronlösung sogleich mit gelbrother Farbe. Werden 5 Thle. Santonin anhaltend mit 4 Thln. Soda, 20 Thln. Wasser und 60 Thln. Alkohol von 90 Proc. gekocht, so zeigt die Flüssigkeit abwechselnd rothe und gelbe Farbe. Werden 0,01 g Santonin mit 1 ccm Wasser und 1 ccm concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so tritt keine Färbung ein; fügt man jedoch der heissen Mischung einen Tropfen Eisenchloridlösung zu, so tritt Violettfärbung auf.

Anwendung. Das Santonin findet wegen seiner wurmtreibenden Wirkung ziemlich ausgedehnte arzneiliche Anwendung. Bei grösseren Dosen vermag es Vergiftungserscheinungen hervorzurufen; 0,2 g Santonin rufen zwar noch keine pathologischen Erscheinungen hervor, veranlassen jedoch bereits ein eigenthümliches Farbensehen, besonders Gelbsehen. Nach dem Genuss von Santonin tritt im Harn eine Substanz auf, die durch Natronlauge roth gefärbt wird; schüttelt man den alkalisch gemachten Harn alsdann mit Amylalkohol oder Chloroform, so werden diese Lösungsmittel roth gefärbt.

Das Santonin werde geschützt vor Licht aufbewahrt!

Prüfung. Das Santonin bildet farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte, lockere Blättchen, welche von concentrirter Schwefelsäure und von concentrirter Salpetersäure zunächst ohne Färbung gelöst werden. Es schmelze bei 170° C. und hinterlasse keinen feuerbeständigen Rückstand, wenn es auf dem Platinblech erhitzt wird.

Um das Santonin auf Strychnin, welches bisweilen darin vorgekommen sein soll, zu prüfen, koche man dasselbe mit einem Gemisch aus der 100fachen Menge Wasser und der 5fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), lasse längere Zeit abkühlen und filtrire alsdann. Das Filtrat zeige keinen bitteren Geschmack und werde durch die allgemeinen Alkaloidreagentien nicht gefällt, ebensowenig auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumdichromatlösung. Ueber die weitere Kennzeichnung des Strychnins s. S. 1282.

Zur Bestimmung des Santoningehalts der Santonintabletten extrahire man eine fein zerriebene Durchschnittsprobe bei mässiger Wärme mit Chloroform, filtrire den Auszug in ein gewogenes, leichtes Schälchen, wasche den Rückstand mit Chloroform nach, verdunste das Chloroform und wäge den

Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C. Die Bestimmung des Santonins in Chocoladetabletten erfordert eine vorherige Entfettung derselben mittelst kalten Petroleumäthers, oder ein nochmaliges Auskochen des Chloroformverdunstungsrückstands mit stark verdünntem Alkohol und abermaliges Verdunsten der fettfreien Lösung.

Santoninphenylhydrazid: $C^{15}H^{18}O^2—N^2H.C^6H^5$, bildet strohgelbe, bei 220° C. schmelzende Nadeln. Zur Darstellung desselben erwärmt man eine Lösung von 10 g Santonin in Eisessig mit 10 g Phenylhydrazin und krystallisirt den gebildeten gelben Niederschlag aus Alkohol um.

Santoninoxim: $C^{15}H^{18}O^2.N.OH$, wird erhalten durch sechs- bis siebenstündiges Kochen von 5 Thln. Santonin mit 4 Thln. salzsaurem Hydroxylamin, 50 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 3 bis 4 Thln. Calciumcarbonat. Das Filtrat ist hierauf mit dem vier- bis fünffachen Volum heissen Wassers zu versetzen und zur Krystallisation bei Seite zu stellen. Das Santoninoxim bildet farblose, nadelförmige, bei 207 bis 209° C. schmelzende, in Wasser unlösliche, in Fetten und fetten Oelen lösliche Krystalle. Es wirkt wurmtreibend wie das Santonin, soll jedoch weniger giftig sein als letzteres.

Durch Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure wird das Santoninoxim in alkoholischer Lösung in Santoninamin: $C^{15}H^{19}O^2.NH^2$, verwandelt; glänzende, sehr unbeständige, bei 96° C. schmelzende Nadeln, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind.

Salze der Santoninsäure.

Wie bereits oben erwähnt, geht das Santonin mit Basen salzartige Verbindungen ein, welche als die Abkömmlinge der einbasischen Santoninsäure aufzufassen sind. Die löslichen dieser Salze werden erhalten durch Digeriren einer alkoholischen Santoninlösung mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle, die unlöslichen dagegen durch Wechselwirkung der Alkalisalze der Santoninsäure und der betreffenden Metallsalze. Die Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser und auch in Alkohol löslich, die Salze der Schwermetalle dagegen schwer oder unlöslich. Im Sonnenlicht und durch Einwirkung von Kohlensäure werden diese Verbindungen nicht verändert. Beim Kochen mit Wasser erleidet die Mehrzahl derselben eine Zersetzung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich zunächst Santoninsäure aus, welche jedoch bald in ihr Anhydrid, das Santonin, übergeht (siehe S. 1488).

Von den Salzen der Santoninsäure findet die Natriumverbindung eine arzneiliche Anwendung.

Santoninsaures Natrium: $C^{15}H^{19}NaO^4 + 3^1/_2 H^2O$.

Natrium santoninicum, Santoninnatron.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 10 Thle. Santonin mit 8 Thln. fein zerriebenen krystallisirten Natriumcarbonats, 120 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 40 Thln. Wasser so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die anfänglich abwechselnd carminrothe und gelbe Flüssigkeit sich wieder entfärbt und eine Probe derselben nach dem Verdunsten des Alkohols sich klar in Wasser löst. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich alsdann das santoninsaure Natrium beim Erkalten, bezüglich beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen aus. Aus den letzten Mutterlaugen kann das Santonin durch Zusatz von Salzsäure wieder

ausgefällt werden. Die Darstellung des santoninsauren Natriums kann auch in der Weise geschehen, dass man 10 Thle. Santonin mit 5,5 Thln. Natronlauge von 1,332 specif. Gewicht und 10 Thln. Wasser bei 75 bis 80° C. bis zur Lösung erwärmt und hierauf die filtrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Eigenschaften. Das santoninsaure Natrium bildet grosse, farblose, durchsichtige, tafel- oder plättchenförmige, lichtbeständige Krystalle des rhombischen Systems. Sie lösen sich in 3 Thln. kalten und $^1/_2$ Thl. kochenden Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden, salzigbitter schmeckenden Flüssigkeit, die den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links ablenkt. An Alkohol von 90 Proc. erfordert das Salz bei 15° C. 12 Thle. zur Lösung. In trockner Luft verwittert es oberflächlich; bei 100° C. verliert es seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser; an feuchter Luft nimmt es jedoch langsam wieder Wasser auf. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung tritt keine Rothfärbung ein. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das Natriumsalz der Hydrosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^4$, gebildet.

Das santoninsaure Kalium bildet eine gummiartige, nicht krystallisirbare Masse. Eine Ammoniumverbindung ist nicht darstellbar.

Das santoninsaure Lithium: $C^{15}H^{19}LiO^4$, kann entsprechend der Natriumverbindung dargestellt werden. Es bildet farblose, leicht lösliche, spiessige Krystalle.

Santoninsaures Calcium: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$, bereitet durch Digeriren einer alkoholischen Santoninlösung mit Calciumhydroxyd bis zum Verschwinden der anfänglich eintretenden Rothfärbung und durch Verdunstenlassen der filtrirten Flüssigkeit bei 30° C., bildet weisse, seidenglänzende, in Wasser und in Alkohol lösliche Krystalle.

In concentrirten Auflösungen von Bleiacetat, Zinksulfat, Silbernitrat, von Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen erzeugt das santoninsaure Natrium weisse, schwer lösliche Niederschläge, mit Eisenoxydsalzlösungen einen isabellenfarbenen, mit Kupferoxydsalzen einen blauen, mit Uranoxydsalzen einen gelben und mit Chromoxydsalzen einen grünen Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol werden diese Präcipitate wieder in ihre Bestandtheile zersetzt.

Artemisin: $C^{15}H^{18}O^4$, findet sich in den Mutterlaugen von der Santoninfabrikation. Von dem Santonin lässt es sich durch Ueberführung in die Chloroformverbindung: $C^{15}H^{18}O^4 . CHCl^3$, welche sich aus der Lösung in Chloroform alsbald abscheidet, trennen. Das Chloroform-Artemisin zerfällt bei 80° C. wieder in seine Componenten. Das Artemisin bildet farblose, säulenförmige, bei 200° C. schmelzende Krystalle, welche sich in 60 Thln. kochenden Wassers und in 3 Thln. siedenden absoluten Alkohols mit neutraler Reaction lösen. Diese Lösungen sind linksdrehend. Im Sonnenlicht färbt sich das Artemisin langsam gelblich. In einer Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser löst es sich ohne Färbung; auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung und darauffolgendes Erwärmen, nimmt die Mischung eine gelbbraune Farbe an. Erhitzt man 0,1 g Artemisin mit 1 g Soda und 4 ccm Wasser zum Kochen, so tritt eine carminrothe Färbung auf, welche jedoch nach einer Minute vollständig wieder verschwindet. Auch von erwärmter alkoholischer Natronlösung wird es mit carminrother Farbe gelöst.

A l o ï n e.

Als „Aloïne" bezeichnet man die krystallisirbaren Bitterstoffe, welche in den verschiedenen Aloësorten enthalten sind. Obschon dieselben in ihren Eigenschaften mannigfache Uebereinstimmung zeigen, so ist doch ihre Zusammensetzung eine verschiedene. Nach der Abstammung und nach dem chemischen Verhalten unterscheidet man Barbaloïn, das Aloïn der Barbados-Aloë, Socaloïn, das Aloïn der Zanzibar- und Socotra-Aloë, und das Nataloïn, das Aloïn der Natal-Aloë.

Barbaloïn: $C^{16}H^{18}O^7 + xH^2O$ (nach E. Groenewold $C^{16}H^{16}O^7 + 3H^2O$). Zur Darstellung dieses Aloïns löst man mehr oder minder zerkleinerte Barbados-Aloë in der 9- bis 10fachen Menge kochenden, zuvor mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, filtrirt nach dem Erkalten die erzielte Lösung von dem ausgeschiedenen Harz ab, dampft dieselbe auf die doppelte Gewichtsmenge der angewendeten Aloë ein und stellt alsdann das Liquidum an einen kühlen Ort zur Krystallisation bei Seite. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, durch Absaugen und Waschen mit wenig verdünntem Alkohol von der Mutterlauge zu befreien und endlich durch Umkrystallisation aus verdünntem, heissem Alkohol zu reinigen. Die Mutterlauge des Rohaloïns liefert bei längerem Stehen eine zweite und etwas eingedampft auch noch eine dritte Krystallisation von Aloïn. Ausbeute 10 bis 20 Proc.

Das Barbaloïn scheidet sich aus alkoholischer Lösung in wohl ausgebildeten gelben, geruchlosen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack ab, welche sich in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme, ziemlich leicht lösen. In Aether sind sie schwer löslich. Das Barbaloïn enthält wechselnde Mengen von Krystallwasser (5,6 bis 14 Proc.), welches es bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° C. verliert. Wasserhaltig, erweicht es schon bei 70 bis 80° C.; wasserfrei, schmilzt es bei 146 bis 148° C. Bei längerer Berührung mit der Luft und mit dem Licht nimmt es eine rothe Farbe an. Trägt man 1 Thl. Barbaloïn in 6 Thle. kalter Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht ein, fügt nach einigen Stunden 3 Thle. Wasser zu und kocht, so bildet sich bei weiterem Zusatz von 3 Thln. Wasser ein Niederschlag von Chrysamminsäure (s. S. 1056), dessen Menge beim allmäligen Abkühlen sich noch vermehrt. Digerirt man diesen Niederschlag nach dem Abfiltriren noch einige Stunden mit Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht, so resultirt bei der Verdünnung mit Wasser ein krystallinisches Product, welches nach dem Auswaschen mit Wasser durch Kochen mit Kaliumacetatlösung (1 : 50) leicht in chrysamminsaures Kalium verwandelt werden kann. Neben Chrysamminsäure entstehen noch wechselnde Mengen von Pikrinsäure, Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid. Wird das Barbaloïn mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so entstehen gelbe, sublimirbare Krystalle von Aloxanthin (Methyltetraoxyanthrachinon): $C^{14}H^3 . CH^3(OH)^4O^2$, welche schwer in Wasser, leicht in Aetzalkalien (mit purpurrother Farbe), Alkohol und Eisessig löslich sind. Bringt man Barbaloïn in wässeriger Lösung mit Bromwasser im Ueberschuss zusammen, so erhält man einen starken, gelben Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht in gelbe Krystallnadeln verwandelt werden kann. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus Tribromaloïn: $C^{16}H^{15}Br^3O^7$. Durch Einwirkung von Chlor scheint ein Trichloraloïn: $C^{16}H^{15}Cl^3O^7$, gebildet zu werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Barbaloïn eine geringe Menge von Methylanthracen: $C^{14}H^9 . CH^3$ (siehe S. 1057). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei

Gegenwart von wenig Acetylchlorid, wird das Barbaloïn in Hexaacetyl-Barbaloïn: $C^{16}H^{12}(C^2H^3O)^6O^7$, und in Triacetyl-Barbaloïn: $C^{16}H^{15}(C^2H^3O)^3O^7$, verwandelt. Ersteres bildet weisse, harte, säulenförmige, bei 140,5° C. schmelzende Krystalle, letzteres gelbe, weiche, bei 92° C. schmelzende Nadeln.

Mit dem Aloïn der Barbados-Aloë scheint das Aloïn der Curaçao-Aloë identisch zu sein.

Das Barbaloïn findet als Abführmittel arzneiliche Anwendung.

Socaloïn: nach Flückiger $C^{34}H^{38}O^{15} + 3H^2O$, nach Tilden $C^{16}H^{18}O^7$, nach Sommaruga und Egger $C^{15}H^{16}O^7$, wird am geeignetsten aus der Zanzibar-Aloë dargestellt, indem man dieselbe wiederholt mit kaltem Alkohol von 0,960 specif. Gewicht zerreibt und die Masse auspresst. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol derselben Concentration kann der verbleibende Rückstand leicht in Krystalle verwandelt werden. Das Socaloïn bildet kleine Prismen, die sich bei 15,5° C. in 90 Thln. Wasser, 9 Thln. Essigäther und 380 Thln. Aether lösen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Chrysamminsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure Aloxanthin.

Nataloïn: nach Tilden $C^{25}H^{28}O^{11}$, nach Sommaruga und Egger $C^{16}H^{18}O^7$, nach E. Groenewold $C^{23}H^{23}O^9.OCH^3 + H^2O$, wird nach Flückiger aus Natal-Aloë gewonnen, indem man dieselbe mit Alkohol von 0,820 specif. Gewicht, der auf 48° C. erwärmt ist, zerreibt, den nach dem Erkalten verbleibenden Rückstand mit wenig kaltem Alkohol wäscht und ihn endlich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Nataloïn kann auch durch Extraction der fein gepulverten Natal-Aloë mit der sechsfachen Menge kochenden Wassers und Umkrystallisiren des verbleibenden Rückstands aus heissem Alkohol gewonnen werden. Ausbeute 14 Proc. Es bildet blassgelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop als rechtwinklige Tafeln erscheinen. Es löst sich in 60 Thln. Alkohol von 0,820 specif. Gewicht, 230 Thln. absoluten Alkohols, 50 Thln. Essigäther und 1236 Thln. Aether. In Natronlauge ist das Nataloïn leicht löslich; durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Es schmilzt bei 210° C. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure, geht das Nataloïn in Pentaacetyl-Nataloïn über, welches farblose, bei 250 bis 255° C. schmelzende Krystalle bildet. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird CH^3J abgespalten. Das Nataloïn ist weit beständiger als das Barbaloïn. Bei der Oxydation liefert es weder Chrysamminsäure noch Aloxanthin, sondern nur Oxalsäure und Pikrinsäure.

Die alkoholische Lösung obiger drei Aloïne wird durch Eisenchlorid schmutzig braungrün gefärbt; Ammoniak färbt die alkoholische Lösung des Nataloïns carminroth, die des Socaloïns und Barbaloïns braunroth. Trägt man eine geringe Menge Socaloïn in einen Tropfen kalter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht ein, so findet kaum eine Veränderung statt, wogegen Barbaloïn und Nataloïn eine carminrothe, bei dem Nataloïn sehr beständige Färbung hervorrufen. Löst man wenig Nataloïn in concentrirter Schwefelsäure und führt einen mit rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab darüber, so färbt sich die Lösung blau; Barbaloïn und Socaloïn verändern sich bei der gleichen Behandlung wenig (Histed-Flückiger).

Ueber die Klunge'sche Aloë-, bezüglich Aloïnreaction s. S. 1193.

Dampft man eine Spur Barbados-, Socotora-, Natal-, Curaçao- oder Cap-Aloïn (0,0005 g nach Dietrich) mit vier Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbad ein, nimmt den Rückstand mit einem Tropfen Alkohol auf, so nimmt die hierdurch erzielte rothe Lösung auf Zusatz von wenig alkoholischer Cyankaliumlösung Rosafärbung an. Letztere Färbung tritt noch

schöner auf, wenn man an Stelle von rauchender Salpetersäure Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 anwendet. Goldchlorid färbt das mit einem Tropfen Wasser gelöste Aloïn himbeerroth und später violett (noch 0,00006 g nach Dietrich). Socotora- und Cap-Aloë geben diese Reaction besonders schön, weniger deutlich Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloë. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung der verschiedenen Aloïne gelbe Fällungen.

Kosin: $C^{23}H^{30}O^{7}$ *).

Syn.: Koseïn, Koussin, Kusseïn.

Mit obigem Namen wird ein aus den Kussoblüthen, den nach der Blüthezeit gesammelten weiblichen Blüthen der *Hagenia abyssinica*, eines der Familie der Rosaceen angehörenden Baums, isolirter Bitterstoff bezeichnet. Das Kosin scheint jedoch nicht in den Kussoblüthen zu präexistiren, sondern nur ein Zersetzungsproduct des stark toxisch wirkenden Kosotoxins: $C^{26}H^{34}O^{10}$ (s. unten), zu sein. Zur Darstellung des Kosins werden die mit Kalkmilch eingetrockneten zerkleinerten Kussoblüthen wiederholt mit heissem Alkohol extrahirt, die filtrirten Auszüge mit einander gemischt, durch Destillation von Alkohol befreit und aus der zurückbleibenden Flüssigkeit nach abermaliger Filtration das Kosin durch Uebersättigen mit Essigsäure abgeschieden. Das auf diese Weise dargestellte Präparat, welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen unter dem Namen Bedall'sches Koussin oder als *Kosinum amorphum* als Bandwurmmittel in den Handel gebracht wird, ist ein grauweisses, unter dem Mikroskop betrachtet, krystallinisches Pulver von starkem, eigenthümlichem Geruch der Kussoblüthen und von sehr bitterem, kratzendem, lange anhaltendem Geschmack. Dasselbe zeigt saure Reaction und besitzt im hohen Maasse die wurmtreibende Wirkung der Kussoblüthen. In kaltem und warmem Wasser ist es nur wenig löslich; in letzterem ballt es sich harzartig zusammen. Von Alkohol, Aether und ätzenden Alkalien wird es leicht gelöst, weniger von Petroleumäther. Das Bedall'sche Koussin ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge des eigentlichen, krystallisirbaren Kosins: $C^{23}H^{30}O^{7}$, mit harzartigen Substanzen und anorganischen Körpern (1 bis 1,5 Proc. Asche liefernd). Bei langsamer Abkühlung heiss gesättigter Lösungen des amorphen Kosins in Alkohol von 95 bis 96 Proc. oder in Eisessig scheidet sich die reine Verbindung in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisation aus den gleichen Lösungsmitteln leicht zu reinigen sind.

Das reine Kosin bildet schwefelgelbe, geruch- und geschmacklose, bei 148° C. schmelzende, nadelförmige, dem rhombischen System angehörende Krystalle von neutraler Reaction. Dasselbe ist physiologisch unwirksam. In Wasser, selbst in heissem, ist es nahezu unlöslich, dagegen wird es reichlich aufgenommen von Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger reichlich von kaltem Alkohol und von Eisessig. 1000 Thle. Alkohol von 95 bis 96 Proc. lösen bei 12° C. nur 2,3 Thle. Kosin. Die Lösungen des Kosins zeigen kein Rotationsvermögen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kosin bei 15° C. mit gelblicher Farbe ohne Zersetzung auf (1 : 2) und krystallisirt beim Abkühlen der Lösung in wohl ausgebildeten Nadeln wieder aus. Bei längerem Stehen nimmt die Lösung zunächst eine tiefgelbe, dann bräunliche und endlich schön scharlachrothe Farbe an. Letztere Färbung tritt sogleich

*) Nach M. Leichsenring; $C^{31}H^{38}O^{10}$ nach Flückiger und Buri.

auf, wenn man jene Lösung gelinde erwärmt; in diesem Fall macht sich gleichzeitig ein Geruch nach **Isobuttersäure** bemerkbar. Letztere Säure tritt in einer Menge von 34,5 Proc. auf, wenn das Kosin mit Schwefelsäure von 15 Proc. 6 bis 10 Stunden lang auf 150 bis 170° erhitzt wird. Die kalt gesättigte alkoholische Lösung des Kosins wird durch alkoholische Eisenchloridlösung zunächst wenig verändert, nach kurzer Zeit jedoch bleibend roth gefärbt. Die gleiche Färbung tritt ein, wenn die Lösung des Kosins in verdünnten, wässerigen, ätzenden oder kohlensauren Alkalien längere Zeit sich selbst überlassen oder gelinde erwärmt wird.

Protokosin: $C^{29}H^{38}O^{9}$. Zur Darstellung dieser physiologisch ebenfalls unwirksamen Verbindung wird das ätherische Extract der Kussoblüthen, welches etwa 25 Proc. beträgt, mit siedendem Petroleumäther am Rückflusskühler erschöpft, die Lösungen werden hierauf durch Destillation von Petroleumäther befreit, die restirenden Massen wieder in Aether gelöst und diese Flüssigkeiten mit wässeriger Sodalösung von 25 Proc. wiederholt ausgeschüttelt. Diese Sodaauszüge sind alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zu übersättigen, mit Aether auszuschütteln, die von Aether befreiten Extracte in wenig absolutem Alkohol zu lösen und im Vacuum der Krystallisation zu überlassen. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zu reinigen. Das **Protokosin** bildet weisse, seidenglänzende, bei 176° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform sind. In seinem Verhalten zeigt das Protokosin grosse Aehnlichkeit mit dem Kosin.

Kosotoxin: $C^{26}H^{34}O^{10}$, ist der physiologisch wirksame Bestandtheil der Kussoblüthen. Zu dessen Gewinnung werden die Mutterlaugen des Protokosins mit kalter 10procentiger Sodalösung aufgenommen, die erzielte Lösung wird alsdann rasch filtrirt, mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Der hierdurch gebildete Niederschlag wird hierauf mit Wasser ausgewaschen und durch Wiederholung obiger Operationen weiter gereinigt. Das **Kosotoxin** bildet nach dem Trocknen im Vacuum ein gelblich gefärbtes, amorphes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Es schmilzt bei 80° C. In seinen Reactionen zeigt es Aehnlichkeit mit dem Kosin, jedoch wirkt es reducirend auf alkalische Kupferlösung und auf ammoniakalische Silbernitratlösung ein. Wird es 20 Minuten lang mit der 20fachen Menge 5procentiger Barythydratlösung gekocht, so geht es in **Kosin** über. Letzteres kann der alkalischen Lösung, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Aether entzogen werden.

Als **Kamalin** kommt eine rothgelbe, krystallinische Masse im Handel vor, welche aus der durch Petroleumäther entfetteten Kamala, den von den Früchten der *Rottlera tinctoria s. Mallotus philippinensis* abgeriebenen rothen Drüsen, durch Auskochen mit Alkohol dargestellt werden soll. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol, Aether oder Eisessig lassen sich aus jenem käuflichen Kamalin feine, nadelförmige, nur wenig gefärbte Krystalle isoliren, welche vielleicht identisch sind mit dem von **Anderson** als **Rottlerin**, von **Perkin** als **Mallotoxin** bezeichneten, durch Extraction der Kamala mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren des hierdurch erhaltenen Products aus Benzol oder Toluol gewonnenen Körper (siehe unten). Beim Erhitzen des käuflichen Kamalins mit Natronkalk oder Zinkstaub resultirt ein öliges angenehm riechendes, allmälig erstarrendes Liquidum, aus welchem durch Lösen in heissem Alkohol ein in glänzenden Blättchen krystallisirender, bisher jedoch nicht näher untersuchter Körper isolirt werden kann.

A. G. Perkin konnte der Kamala durch Alkohol sechs Substanzen entziehen: Rottlerin, Isorottlerin, Wachs, ein Harz von hohem und ein Harz von niedrigem Schmelzpunkt, sowie einen gelben, krystallisirbaren Farbstoff. Ausserdem ist in der Kamala noch eine geringe Menge ätherisches Oel und ein reducirend wirkender Zucker enthalten. Von obigen sechs Substanzen sind Isorottlerin und das höher schmelzende Harz in Schwefelkohlenstoff nicht löslich, während die übrigen sich darin lösen.

Rottlerin: $C^{33}H^{30}O^{9}$, Mallotoxin, der Hauptbestandtheil der Kamala, wird am besten durch Einengen des Schwefelkohlenstoffauszugs erhalten. Das Rottlerin krystallisirt in lachsfarbenen Tafeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Alkalien sind. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Oxalsäure und Benzoësäure oxydirt. Bei der Behandlung mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,5 entstehen Oxalsäure, o- und p-Nitrozimmtsäure (s. S. 1024) und p-Nitrobenzoësäure (s. S. 973). Gegen Basen verhält sich das Rottlerin wie eine schwache einbasische Säure.

Das Isorottlerin: $C^{12}H^{12}O^{5}$, krystallisirt in kleinen, bei 198 bis 199° C. schmelzenden Tafeln. Es unterscheidet sich von dem Rottlerin hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

Der gelbe Farbstoff bildet gelbe, bei 192 bis 193° C. schmelzende Nadeln. Das Harz von niedrigerem Schmelzpunkt: $C^{12}H^{12}O^{3}$, welches schon unter 100° C. schmilzt, ist dunkelroth gefärbt. Es ist dem Rottlerin sehr ähnlich in seinem Verhalten. Das Harz von höherem Schmelzpunkt besitzt eine gelbe Farbe.

Das Filicin, Filixsäure (siehe S. 950), entspricht im krystallisirten Zustand nach Poulson der Formel $C^{36}H^{40}O^{12}$; das krystallisirte Filicin ist physiologisch unwirksam. Löst man aber dieses Filicin in verdünnter Natronlauge und giesst diese Lösung in überschüssige Salzsäure, so scheidet sich amorphe, physiologisch wirksame Filixsäure: $C^{36}H^{42}O^{13}$, ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei 125° C. schmilzt. Durch Kochen mit Aether geht letztere Verbinduug wieder in ihr krystallisirbares Anhydrid, das Filicin, über.

Die Pannasäure: $C^{11}H^{14}O^{4}$, kommt in dem *Aspidium athamanticum* in einer physiologisch unwirksamen (s. S. 951) und in einer physiologisch wirksamen Form vor. Zur Darstellung dieser beiden Verbindungen schüttelt man das ätherische Extract der Pannawurzel, nachdem es mit Aether bis zur dünnflüssigen Consistenz versetzt ist, mit wässeriger, 6- bis 10procentiger Natriumcarbonatlösung, trennt letztere von der ätherischen Schicht und schüttelt sie noch wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten der Aetherlösungen scheidet sich krystallinische, physiologisch unwirksame Pannasäure ab, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen ist. Die von unwirksamer Pannasäure befreite Sodalösung wird hierauf, zur Gewinnung der wirksamen Pannasäure, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und diese Mischung alsdann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibt eine rothbraune, im Exsiccator allmälig krystallinisch werdende Masse, welche durch Waschen mit wenig absolutem Alkohol und Umkrystallisiren des hierbei Ungelösten aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Die „wirksame" Pannasäure bildet fast farblose, bei 136 bis 137° C. schmelzende Krystalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether sind. Auch in Petroleumäther und in Benzol ist sie löslich. Die wirksame und die unwirksame Pannasäure

scheinen gleiche Zusammensetzung zu haben. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der wirksamen Pannasäure rothbraun, die der unwirksamen grün. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln beide Pannasäuren den Geruch nach Isobuttersäure.

Digitalin.

Mit dem Namen „Digitalin" pflegt das wirksame Princip sowohl der kurz vor der Blüthe gesammelten Blätter, als auch der Samen der wild wachsenden *Digitalis purpurea* bezeichnet zu werden. Die betreffenden Präparate tragen jedoch meist durchaus keinen einheitlichen Charakter, sondern bilden Gemenge verschiedener Digitalisbestandtheile und zum Theil auch deren Zersetzungsproducte. Die Art und das Mengenverhältniss der in den käuflichen, als Digitalin bezeichneten Präparaten enthaltenen Bestandtheile ist je nach dem Ausgangsmaterial und der Darstellungsweise ein sehr verschiedenes. Das Gleiche gilt von den chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften derselben. Ist auch die Wirkungsweise der verschiedenen Digitaline qualitativ annähernd die gleiche — verlangsamende Action auf die Herzthätigkeit —, so walten doch quantitativ wesentliche Wirkungsdifferenzen ob. Bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer Bereitungsweise zerfallen die Handelsproducte in ein amorphes, in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform aber schwer lösliches, aus Digitalissamen dargestelltes Präparat: Deutsches Digitalin, — und in ein mehr oder minder krystallinisches oder krystallisirtes, in Wasser und in Alkohol schwer lösliches, in Chloroform dagegen leicht lösliches, aus Digitalisblättern dargestelltes Product: Französisches Digitalin oder Digitalin von Homolle und Digitalin von Nativelle —. Von diesen Präparaten übt das Digitalin von Nativelle oder das krystallisirte Digitalin physiologisch die stärkste Wirkung aus. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Digitalisbestandtheile, welche sämmtlich stickstofffrei sind, theils zur Gruppe der Bitterstoffe, theils zu der der Glycoside.

Nach H. Kiliani sind die von ihm aus den Digitalisblättern isolirten Glycoside völlig verschieden von den aus den Digitalissamen gewonnenen. Digitonin und *Digitalin* (*Digitalinum verum*) konnten von Kiliani bisher überhaupt nicht in den Digitalisblättern aufgefunden werden.

Digitalin von Nativelle. Zur Darstellung dieses Präparats werden 1000 g gepulverter Digitalisblätter mit 1000 g Wasser, in welchem zuvor 250 g neutralen Bleiacetats gelöst sind, innig gemengt und nach 24 stündigem Stehen in einem Verdrängungsapparat mit Alkohol von 50 Proc. erschöpft. Der erhaltene Auszug wird alsdann mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Natriumbicarbonat versetzt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand auf 2000 g eingedampft und nach dem vollständigen Erkalten mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt. Nach vollständiger Klärung wird die ausgeschiedene Masse gesammelt, abgepresst, in 1000 g Alkohol von 80 Proc. fein suspendirt, die Mischung hierauf zum Sieden erhitzt und mit 10 g Bleiacetat versetzt. Die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit wird sodann mit 50 g gepulverter Thierkohle versetzt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit der Kohle eingetrocknet, zerrieben und im Verdrängungsapparat mit Chloroform erschöpft. (Im Rückstand verbleibt das Digitin.) Die Chloroformlösung liefert beim Verdunsten Rohdigitalin, gemengt mit Harz und Fett. Zur Reinigung desselben löst man es unter Erwärmen in 100 g Alkohol von 90 Proc., setzt 1 g Bleiacetat, gelöst in möglichst wenig Wasser, und 10 g

gereinigter, feinkörniger Thierkohle zu, lässt das Gemisch 10 Minuten lang sieden, filtrirt nach dem Erkalten und Absetzen und wäscht den Rückstand mit Alkohol nach. Nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibt alsdann das Digitalin gemengt mit etwas Fett als krystallinische Masse zurück. Löst man letztere hierauf in 10 g Alkohol von 90 Proc., fügt der Lösung noch 5 g Aether und 15 g Wasser zu und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so bilden sich in der Ruhe zwei Schichten, von denen die obere, gefärbte, das Fett, die untere, nicht gefärbte, dagegen das Digitalin enthält. Beim freiwilligen Verdunsten letzterer Lösung scheidet sich das Digitalin in Krystallen aus, die durch Waschen mit Aether nahezu farblos werden. Um das Digitalin vollkommen weiss zu erhalten, löst man es nochmals in der 20fachen Menge Chloroform, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne, löst hierauf den Rückstand in 30 g Alkohol von 90 Proc., setzt 5 g gekörnter Thierkohle zu, kocht 10 Minuten lang, filtrirt und lässt die Flüssigkeit von Neuem freiwillig verdunsten. Eine weitere Reinigung der abermals ausgeschiedenen Krystalle kann noch dadurch bewirkt werden, dass man sie in 8 Thln. heissen Alkohols von 90 Proc. löst, die Lösung mit 4 Thln. Aether und 8 Thln. Wasser versetzt und die klare Mischung zur Krystallisation bei Seite stellt. Die Ausbeute an krystallisirtem Digitalin beträgt 0,1 Proc. der von der zweijährigen Pflanze, unmittelbar vor der Blüthe, gesammelten Blätter.

Das krystallisirte Digitalin bildet weisse, feine, lockere, glänzende, zu Gruppen oder Büscheln vereinigte Nadeln von neutraler Reaction. Es ist geruchlos und entwickelt erst langsam einen bitteren, an die Pflanze erinnernden Geschmack. In Wasser, selbst in kochendem, ist es kaum löslich, auch Aether und Benzol lösen nichts davon auf. An Alkohol von 90 Proc. erfordert es bei 15° C. 12 Thle., bei Siedehitze nur 6 Thle. zur Lösung; in Chloroform ist es sehr leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, die durch Bromdampf in Johannisbeerroth übergeht. Salpetersäure löst es zunächst ohne Färbung auf; alsbald tritt jedoch eine Gelbfärbung der Lösung ein. Salzsäure löst es mit grünlichgelber, allmälig in Smaragdgrün übergehender Farbe. Das nach der obigen, Nativelle'schen Vorschrift bereitete krystallisirte Digitalin besteht im Wesentlichen, vielleicht auch nahezu vollständig aus dem am stärksten wirkenden Digitalisbestandtheil, dem α-Digitoxin: $C^{31}H^{32}O^7$ (nach Schmiedeberg).

Digitalin von Homolle. Zur Bereitung dieses Digitalins erschöpft man gepulverte Digitalisblätter mit Alkohol von 40 bis 50 Proc., versetzt die Auszüge mit Bleiessig im geringen Ueberschuss, filtrirt und macht das Filtrat mit concentrirter Sodalösung schwach alkalisch. Nach abermaliger Filtration wird der Alkohol durch Destillation entfernt, der Rückstand zum dünnen Syrup eingedampft und nach dem Erkalten mit so viel Gerbsäurelösung versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Das nach 24 Stunden als braune, pechartige Masse abgeschiedene gerbsaure Digitalin wird alsdann mit lauwarmem Wasser einige Male abgewaschen, hierauf mit der gleichen Gewichtsmenge fein zerriebener Bleiglätte oder fein zerriebenem Zinkoxyd innig gemischt, im Wasserbad getrocknet und mit Alkohol von 90 Proc. heiss extrahirt. Der blassgelb gefärbte Auszug ist sodann mit reiner Thierkohle zu entfärben und die nach dem freiwilligen Verdunsten oder nach dem Verdampfen im Vacuum der farblosen Lösung zurückbleibende, gelblichweisse, krystallinische Masse durch Extraction mit Aether noch von geringen Mengen Fett und anderen Substanzen zu befreien.

Das nach obigen Angaben dargestellte Homolle'sche Digitalin bildet weisse oder gelblichweisse, geruchlose Warzen oder Schuppen von neutraler

Reaction und höchst bitterem Geschmack. Es löst sich in 2000 Thln. kalten und 1000 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol von 90 Proc. und in Eisessig ist es leicht löslich, schwer löslich dagegen in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit braunschwarzer Farbe, die allmälig in Braunroth und zuletzt in Carmoisinroth übergeht. Von concentrirter Salzsäure wird es anfänglich mit gelblicher Farbe gelöst, dieselbe geht jedoch bald in Smaragdgrün über. Das Homolle'sche Digitalin besteht nach Schmiedeberg aus einem Gemenge von α-Digitoxin, *Digitalin* und Digitogenin (siehe unten), worunter das *Digitalin* besonders vorwaltet.

Werden die französischen Digitaline in kleiner Menge mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, hierauf bis zur eintretenden gelblichen Färbung erwärmt und dann ein Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, so tritt eine grünblaue, sehr beständige Färbung auf (noch bei 0,1 mg nach Lafon). Deutsches Digitalin giebt diese Reaction nicht.

Deutsches Digitalin. Die Darstellung dieses Präparats entspricht im Allgemeinen der des Homolle'schen Digitalins; sie unterscheidet sich davon nur dadurch, dass als Ausgangsmaterial die Digitalissamen Verwendung finden, und dass das nach jener Vorschrift schliesslich resultirende Digitalin noch mit Wasser extrahirt und die hierbei erzielte wässerige Lösung bei mässiger Wärme oder im Vacuum verdunstet wird. Letzterer Verdunstungsrückstand, also der wasserlösliche Theil des nach Homolle aus Digitalissamen dargestellten Digitalins, bildet das sogenannte deutsche Digitalin.

Das deutsche Digitalin bildet ein gelblichweisses, luftbeständiges, amorphes Pulver von neutraler Reaction und intensiv bitterem Geschmack. In kaltem und in warmem Wasser, sowie in Alkohol ist es leicht löslich; Aether und Chloroform lösen nur sehr wenig davon auf. Die wässerige Lösung desselben schäumt, wenn sie stark geschüttelt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlichbrauner, nach längerer Zeit in Kirschroth übergehender Farbe. Rührt man die frisch bereitete Lösung mit einem Glasstäbchen um, welches zuvor in Bromwasser oder in eine Lösung von 1 Thl. Aetzkali und 5 Thln. Wasser, zu welcher so viel Brom zugesetzt ist, dass sie dauernd gelb gefärbt erscheint, eingetaucht war, so tritt sofort eine violettrothe, sehr charakteristische Färbung auf. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser geht letztere Färbung in Grün über. Von starker Salzsäure wird es mit gelbgrüner Farbe gelöst. Nach H. Kiliani besteht das aus Digitalissamen gewonnene deutsche Digitalin mindestens zur Hälfte aus Digitonin. Als wesentlichen, für die Herzwirkung wahrscheinlich allein in Betracht kommenden Bestandtheil enthält dasselbe *Digitalin (Digitalinum verum)*, wogegen die Existenz des Digitaleïns fraglich ist. Die Leichtlöslichkeit des deutschen Digitalins in Wasser wird, da Digitonin und *Digitalin* im reinen Zustand in Wasser sehr schwer löslich sind, nur durch die Gegenwart von schmierigen, amorphen Körpern bedingt.

Das α-Digitoxin: $C^{31}H^{32}O^7$, der wirksamste Bestandtheil der Digitalisblätter, aus welchem nach Schmiedeberg im Wesentlichen das krystallisirte Digitalin von Nativelle besteht, bildet farblose, perlmutterglänzende Nadeln, die in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Salzsäure vom specif. Gewicht 1,19 löst es in der Kälte farblos, beim Erwärmen mit grüner bis bräunlichgrüner Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit bräunlicher oder grünlichbrauner Farbe gelöst; ein Zusatz von Brom bedingt keine

weitere Veränderung. Wird eine geringe Menge Digitoxin in 3 bis 4 ccm Eisessig gelöst, dieser Lösung eine Spur Eisenchloridlösung zugesetzt und die schwach gelbliche Lösung alsdann mit einem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure unterschichtet, so tritt zunächst eine schmutzig braungrüne Zone auf, die sich aber sehr rasch verändert, indem sich die obere Schicht der Schwefelsäure braunroth färbt, während darüber ein breites, intensiv blaugrünes Band auftritt, dessen Färbung bald in Indigblau übergeht. Nach C. C. Keller tritt diese Reaction (Keller'sche Reaction) noch bei Gegenwart von $^{1}/_{10}$ mg Digitoxin in 1 ccm Eisessig deutlich auf.

Auch in dem *Infusum Digitalis* lässt sich nach C. C. Keller das Digitoxin durch diese Reaction nachweisen. Zu diesem Zweck schüttelt man 10 ccm des filtrirten, 1 : 10 bereiteten Infusums mit 2 bis 3 ccm Alkohol und 10 ccm Chloroform, lässt die Chloroformschicht durch ein mit Chloroform befeuchtetes kleines Filter abfliessen und prüft den Verdunstungsrückstand des Chloroformauszugs, wie oben angegeben ist. Beim Kochen mit sehr verdünnten Säuren in alkoholischer Lösung wird das α-Digitoxin ohne Bildung von Zucker in das amorphe Toxiresin verwandelt.

β-Digitoxin: $C^{28}H^{46}O^{10} + 5H^{2}O$, wird nach H. Kiliani aus den Digitalisblättern dargestellt, indem man dieselben zunächst mit kaltem Wasser erschöpft und nach dem Wiedertrocknen mit Alkohol von 50 Proc. extrahirt. Letzterer Auszug wird mit Bleiessig ausgefällt, der Niederschlag nach dem Absetzen abgesogen, das Filtrat von dem grössten Theil des Alkohols durch Destillation im Vacuum befreit und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Diese Aetherauszüge werden hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, durch Destillation concentrirt und schliesslich der Krystallisation überlassen. Die auf diese Weise erzielten grünlichen Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von 85 Proc., unter Anwendung von Thierkohle, zu reinigen (Ausbeute 0,1 Proc.). Das β-Digitoxin bildet farblose, zu Warzen gruppirte, blätterige Krystalle, welche sich kaum in Wasser lösen. Concentrirte Schwefelsäure (10 ccm) löst geringe Mengen davon mit weinrother Farbe, concentrirte Salzsäure zunächst mit gelber, allmälig mit intensiv grüner Farbe. Durch Digestion mit starker Salzsäure in verdünnt alkoholischer Lösung wird das β-Digitoxin in krystallisirbares β-Digitoxigenin: $C^{21}H^{32}O^{4}$, und in krystallisirbare Digitoxose: $C^{6}H^{12}O^{4}$, gespalten.

Digitonin: $C^{27}H^{46}O^{14} + 5H^{2}O$, und *Digitalin*: $(C^{5}H^{8}O^{2})^{n}$, die Hauptbestandtheile des deutschen Digitalins, werden nach H. Kiliani in folgender Weise isolirt: 1 Thl. deutsches Digitalin wird in 4 Thln. Alkohol von 95 Proc. gelöst, diese Lösung mit 5 Thln. Aether vermischt und 24 Stunden lang bei Seite gestellt. Das ausgeschiedene rohe Digitonin wird alsdann abgesogen, in der 10fachen Menge Alkohol von 85 Proc. gelöst und diese Lösung sofort in Wasser von 45° C. gestellt. Nach sechs- bis achtstündigem Stehen hat sich die Hauptmenge des Digitonins in lockeren Krystallkrusten abgeschieden, welche durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol von 85 Proc. vollständig rein erhalten werden.

Die von dem Rohdigitonin getrennte alkoholisch-ätherische Lösung dient zur Gewinnung des *Digitalins*. Dieselbe wird zunächst gewogen und in einer kleinen Probe davon der Trockensubstanzgehalt (T) bestimmt. Hierauf destillirt man den Aether-Alkohol soweit ab, bis der Rückstand $1{,}6 \times T$ beträgt und vermischt ihn alsdann mit $2{,}4 \times T$ Wasser. Das nach 24stündigem Stehen ausgeschiedene rohe *Digitalin* lässt man abtropfen, wäscht es mit Alkohol von 10 Proc. und schliesslich mit Wasser aus, trocknet es auf Thonplatten und

reinigt es durch Auflösen in kochendem Alkohol von 95 Proc., unter Anwendung von etwas Blutkohle. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem dicken Brei körniger Massen, welche abzusaugen und bei gelinder Wärme zu trocknen sind.

Das Digitonin: $C^{27}H^{46}O^{14} + 5H^2O$, bildet farblose Nadeln oder dichte, weisse, warzenförmige Gebilde, welche mit 600 Thln. kaltem und 50 Thln warmem Wasser keine klare Lösung geben, sich aber in 50 Thln. Alkohol von 50 Proc. klar lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, welche auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser noch verstärkt wird. Concentrirte Salzsäure löst das Digitonin ohne Färbung, bei längerem Stehen, oder beim Erwärmen tritt jedoch zunächst eine gelbe und schliesslich eine rothviolette Färbung auf. Bei der Keller'schen Reaction (s. oben) liefert es nur eine rosenrothe, bald verblassende Zone. Das Digitonin ist ein Glycosid, dessen Lösungen linksdrehend sind. Getrocknet, beginnt es bei 225° C. zusammenzusintern. Wird das Digitonin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure erwärmt, so wird es gespalten in Traubenzucker, Galactose und Digitogenin: $C^{15}H^{24}O^3$:

$$C^{27}H^{46}O^{14} + H^2O = C^{15}H^{24}O^3 + C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

Das Digitogenin bildet farblose, zu Warzen gruppirte, kleine Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in 35 Thln. kochenden und in mehr als 100 Thln. kalten Alkohols von 93 Proc., sowie in 30 Thln. Chloroform sind. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht das Digitonin in die einbasische, krystallisirbare Digitogensäure: $C^{14}H^{22}O^4$, über. $K^2Mn^2O^8$ führt die Digitogensäure in alkalischer Lösung in Oxydigitogensäure: $C^{14}H^{20}O^4$, und in Digitsäure: $C^{10}H^{16}O^4$, die beide krystallisirbar sind, über. Beim Kochen der Digitogensäure mit Kalilauge werden Digitosäure: $C^{13}H^{20}O^3$, und Hydrodigitosäure: $C^{13}H^{22}O^3$, die beide ebenfalls krystallisirbar sind, gebildet.

Digitalin s. Digitalinum verum: $(C^5H^8O^2)^n$.

(*Digitalinum verum Kiliani.*)

Das *Digitalin*, der wirksamste Bestandtheil des deutschen Digitalins, bildet ein amorphes, weisses, schwach bitter schmeckendes Pulver, welches in Wasser aufquillt und sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 1000 Thln. Wasser und 100 Thln. Alkohol von 50 Proc. löst. Die wässerigen Lösungen schäumen beim Schütteln. Heisser Alkohol von 90 Proc. löst reichliche Mengen von *Digitalin*; beim Erkalten erstarrt diese Lösung zu einem Brei scheinbar krystallinischer Körner. In Chloroform und Aether ist es nahezu unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das *Digitalin* mit orangegelber Farbe, die rasch in Blutroth übergeht. Fügt man zu der noch gelben Lösung einen Tropfen Bromwasser, Salpetersäure oder verdünnte Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv kirschrothe Färbung auf, die rasch in ein wenig beständiges Blauroth übergeht. Concentrirte Salzsäure löst das *Digitalin* mit goldgelber Farbe; beim Erwärmen tritt eine granat- bis violettrothe Färbung ein. Bei der Keller'schen Reaction (s. oben) liefert das *Digitalin* eine feurig-carminrothe Zone. Das *Digitalin* schmilzt gegen 217° C. Wird das *Digitalin* (1 Thl.) mit 8 Thln. Alkohol von 50 Proc. und 2 Thln. Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, so wird es gespalten in Digitaligenin: $C^{16}H^{22}O^2$, welches in farblosen, bei 211° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, Traubenzucker und Digitalose: $C^7H^{14}O^5$, einen zuckerartigen, bisher nicht krystallisirbaren Körper.

Prüfung. Die Identität des *Digitalins* ergiebt sich durch die Löslichkeitsverhältnisse, durch das charakteristische Verhalten seiner heiss gesättigten alkoholischen Lösungen beim Erkalten, durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure, sowie bei der Keller'schen Reaction (s. S. 1501). Beim Erhitzen auf dem Platinblech (0,1 g) verbrenne es bis auf einen unwägbaren Rückstand.

Beim Uebergiessen einiger Körnchen des *Digitalins* mit etwa 2 ccm Kalilauge von 10 Proc., trete innerhalb einer Minute keine Färbung ein; die Gegenwart amorpher Nebenglycoside würde sich hierbei sofort durch eine intensive Gelbfärbung bemerkbar machen.

Rührt man das *Digitalin* mit Wasser zu einem dünnen Brei an, setzt unter Umschütteln auf je 100 Thle. des verwendeten Wassers 22 Thle. Amylalkohol zu und lässt 24 Stunden lang verschlossen stehen, so scheiden sich bei Gegenwart von Digitonin deutliche Krystallwarzen aus (H. Kiliani).

Digitaleïn, nach Schmiedeberg ein Bestandtheil des deutschen Digitalins, ist eine gelbliche, amorphe Masse, die sich in Wasser in jedem Mengenverhältniss zu einer schäumenden Flüssigkeit löst. Auch in absolutem Alkohol ist es leicht löslich, wenig dagegen in Chloroform. Von concentrirter Salzsäure wird es mit hellgelber, von concentrirter Schwefelsäure und Brom mit violettrother Farbe gelöst. Seiner chemischen Natur nach ist es ein Glycosid.

Digitin, passives Digitalin oder *Substance crystallisée inerte* nennt Nativelle einen in farblosen, geschmacklosen Nadeln krystallisirenden Digitalisbestandtheil, welcher keine Wirkung auf den Organismus ausübt. In Wasser, Aether und Chloroform ist es kaum löslich; heisser Alkohol löst es leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf.

Die von Walz als *Digitalin*, Digitaloin oder Digitaloinsäure, Digitalacrin und Digitalosamin bezeichneten Digitalisbestandtheile, ebenso die Spaltungsproducte des *Digitalins*, das Digitaletin, Paradigitaletin und Digitaliretin, dürften kaum als chemische Individuen zu betrachten sein. Aehnliches gilt von dem *Digitalin* von Kosmann und dessen Spaltungsproducten, dem Digitaliretin und der Digitalinsäure.

Zum Nachweis des Digitalins, bezüglich der Digitalisbestandtheile in forensisch-chemischen Fällen versetzt man nach Dragendorff das zerkleinerte Untersuchungsobject mit so viel Eisessig, dass die Menge desselben annähernd der des vorhandenen Wassers gleichkommt, und verdünnt nach einiger Zeit das Gemisch mit Wasser zum dünnen Brei. Flüssigkeiten sind eventuell zuvor zur Extractconsistenz einzudampfen. Nach 24 stündigem Stehen bei 40 bis 50° C. versetzt man alsdann die Masse mit dem dreifachen Volum Alkohol, digerirt abermals 24 Stunden, colirt hierauf, destillirt den Alkohol von der filtrirten Flüssigkeit ab und schüttelt den abermals filtrirten Rückstand wiederholt bei 40° C. mit Benzol aus. Die Benzolauszüge sind jedoch erst nach jedesmaligem Erkalten abzuheben, alsdann mit destillirtem Wasser zu waschen und nach dem Filtriren zu verdunsten. Die gleiche Operation ist mit der durch Benzol erschöpften Flüssigkeit hierauf mit Chloroform auszuführen. Um die Verdunstungsrückstände der Benzol- und Chloroformauszüge auf Digitalin, bezüglich auf Digitalisbestandtheile zu prüfen, bedient man sich einestheils des physiologischen Verhaltens, anderentheils besonders der Keller'schen Reaction (s. S. 1501), sowie des Verhaltens gegen Schwefelsäure und Bromwasser (vergl. deutsches Digitalin). Letztere Reaction wird zwar durch das Delphinin, bezüglich das Delphinoidin (s. S. 1319), ebenfalls hervorgerufen, jedoch werden jene Basen nur der alkalischen Lösung durch

Ausschütteln mit Chloroform, Benzol etc. entzogen, während das Digitalin aus essigsaurer Lösung vollständig von Chloroform und von Amylalkohol, theilweise auch von Aether und Benzol aufgenommen wird. Petroleumäther entzieht der sauren Lösung kein Digitalin.

Pikrotoxin: $C^{30}H^{34}O^{13}$.

Syn.: *Picrotoxinum*, Pikrotoxinsäure (Cocculin).

Das Pikrotoxin bildet den wirksamen Bestandtheil der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus*. Zur Darstellung desselben kocht man die grob gepulverten, eventuell durch warmes Auspressen von der Hauptmenge des vorhandenen Fetts befreiten Kokkelskörner wiederholt mit Wasser aus, versetzt die colirten, heissen Auszüge mit einer zur Ausfällung genügenden Menge Bleiacetatlösung, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und engt die abermals filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystallmassen werden alsdann durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreit und hierauf durch Umkrystallisiren, zunächst aus kochendem Wasser und schliesslich aus siedendem, starkem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, gereinigt. Das dem Rohpikrotoxin beigemengte Cocculin bleibt bei dem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol ungelöst. Das Pikrotoxin kann auch in der Weise aus den möglichst entfetteten Kokkelskörnern gewonnen werden, dass man dieselben zweimal mit heissem Alkohol auszieht, von diesen Auszügen den Alkohol abdestillirt, den Rückstand durch Schütteln mit Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff entfettet und die ausgeschiedenen Krystallmassen durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Wasser reinigt.

Das Pikrotoxin krystallisirt in farblosen, meist sternförmig gruppirten, bei 199 bis 200° C. schmelzenden Nadeln. Es ist geruchlos, reagirt neutral, besitzt intensiv bitteren Geschmack und übt giftige Wirkung auf den Organismus aus. In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin ziemlich schwer löslich; kochendes Wasser, ebenso Alkohol lösen dagegen reichliche Mengen davon auf. In Aether ist es nur wenig löslich; von Chloroform, Amylalkohol, Eisessig, wässerigen, ätzenden Alkalien und von Ammoniak wird es ziemlich leicht gelöst. Starken Basen gegenüber verhält es sich wie eine schwache Säure; die betreffenden Verbindungen zeichnen sich jedoch durch Unbeständigkeit und mangelnde Krystallisationsfähigkeit aus. Aus ammoniakalischer Lösung wird das Pikrotoxin durch Basisch-Bleiacetat gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pikrotoxin mit orangerother Farbe, die durch eine Spur Kaliumdichromat in Violett, durch etwas mehr Kaliumdichromat in Braun übergeführt wird. Mischt man das Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Salpeter, durchfeuchtet das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure und setzt alsdann starke Natronlauge im Ueberschuss zu, so tritt eine intensive Rothfärbung ein — Langley'sche Reaction —. Fehling'sche Kupferlösung, sowie ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme durch Pikrotoxin reducirt. Wird das Pikrotoxin direct oder in wässeriger oder ätherischer Lösung mit Brom behandelt, so wird es zunächst in Pikrotoxinin und Pikrotin (siehe unten) gespalten; von diesen Körpern wird jedoch der erstere sofort in Monobrompikrotoxinin: $C^{15}H^{15}BrO^{6}$, verwandelt, während der letztere fast unverändert bleibt. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Pikrotoxin harzartige Körper, Spuren phenolartiger Verbindungen, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure gebildet. Beim Erhitzen mit Natronkalk oder mit

Zinkstaub entsteht neben öligen Producten Aceton. Wird das Pikrotoxin wiederholt anhaltend mit der 20fachen Menge Benzol gekocht, so wird es gespalten in Pikrotoxinin: $C^{15}H^{16}O^6$, und Pikrotin: $C^{15}H^{18}O^7$:

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{15}H^{16}O^6 + C^{15}H^{18}O^7.$$

Von diesen Spaltungsproducten geht das Pikrotoxinin in Lösung, während das Pikrotin fast vollständig ungelöst bleibt.

Das Pikrotoxinin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, bei 200 bis 201° C. schmelzenden, stark giftig wirkenden Tafeln, von denen 100 g Wasser bei 15 bis 18° C. 0,138 bis 0,148 g, 100 g Benzol bei 21 bis 22° C. 0,346 bis 0,359 g lösen. Gegen Schwefelsäure und gegen Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge verhält es sich wie das Pikrotoxin.

Das Pikrotin bildet feine, weisse, bei 240 bis 245° C. schmelzende, nicht giftige Nadeln, von denen 100 g Wasser bei 15 bis 18° C. 0,153 bis 0,159 g, 100 g Benzol bei 21 bis 22° C. 0,0199 bis 0,0226 g lösen. Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst nach längerer Zeit blassgelb; bei der Behandlung mit Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge tritt keine Rothfärbung, sondern nur Gelbfärbung ein. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor geht das Pikrotin in Pikrotinsäure: $C^{15}H^{18}O^4$, Pikrotoxinsäure, über; weisse, glänzende, bei 134° C. schmelzende Nadeln, welche leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind.

Für den Nachweis des Pikrotoxins in gerichtlich-chemischen Fällen ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe aus neutraler und saurer Lösung nur von Aether, Chloroform und Amylalkohol, nicht dagegen von Benzol und Petroleumäther aufgenommen wird. Der alkalischen Lösung wird das Pikrotoxin durch jene Lösungsmittel nicht entzogen.

Um das Pikrotoxin im Bier nachzuweisen, dampft man dasselbe nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zum Syrup ein, digerirt denselben mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug, löst den Rückstand in heissem Wasser, filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter und schüttelt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wiederholt mit Aether oder Chloroform aus. Der Verdunstungsrückstand der Chloroform- oder Aetherauszüge ist nöthigenfalls nochmals mit heissem Wasser aufzunehmen, zu filtriren und abermals zu verdunsten oder von Neuem mit Aether oder Chloroform auszuschütteln. Das schliesslich resultirende Pikrotoxin kann durch Lösen mit Wasser, Versetzen der Lösung mit etwas Bleiacetat und Entbleien des Filtrats durch H^2S noch gereinigt werden. Zur qualitativen Erkennung des Pikrotoxins dient seine grosse Krystallisationsfähigkeit, sein bitterer Geschmack, seine physiologische Wirkung, sowie sein Verhalten gegen Schwefelsäure und das Langley'sche Reagens (s. oben). Der Nachweis des Pikrotoxins in anderen Untersuchungsobjecten ist in einer ähnlichen Weise zu führen, wie der im Bier.

Das Cocculin: $C^{19}H^{26}O^{10}$ (Anamirtin), welches neben Pikrotoxin sich in kleiner Menge in den Kokkelskörnern findet (siehe oben), bildet feine, weisse, geschmacklose Nadeln, welche schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure färbt es nur blassgelb; die Langley'sche Reaction liefert es nicht.

Timboïn: $C^{27}H^{26}O^8$, ist der wirksame Bestandtheil des Timbo, einer in Brasilien zur Betäubung von Fischen verwendeten Leguminose (*Paullinia pinnata, Tephrosia toxicaria?*). Zur Darstellung des Timboïns extrahirt man die Wurzel oder den Stamm der Timbopflanze mit Alkohol, engt diese Auszüge bis

auf ein kleines Volum ein, wäscht die ausgeschiedene zähe Extractmasse mit Wasser und löst sie alsdann in Aether. Diese ätherische Lösung wird hierauf mit Sodalösung, bezüglich mit verdünnter Natronlauge wiederholt ausgeschüttelt, der Aether dann abdestillirt und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Behufs weiterer Reinigung wird das Rohtimboïn zunächst mit Petroleumäther ausgekocht, der Rückstand in Chloroform gelöst und diese Lösung wiederholt mit Petroleumäther partiell gefällt. Anfangs fällt hierbei stark gefärbte Substanz aus; sobald die Ausscheidung eine rein weisse ist, fügt man Petroleumäther im Ueberschuss zu, sammelt diesen Niederschlag, löst ihn heiss in Benzol und versetzt diese Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petroleumäther. Beim Erkalten scheidet sich dann das Timboïn in harten, gelblichweissen, sandigen Körnern aus, die gegen 83° C. schmelzen. Das Timboïn ist fast unlöslich in Wasser und in Petroleumäther, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Das Timboïn ist ein Nervengift. Werden 5 g Timboïn mit 250 ccm Alkohol von 95 Proc. und 25 ccm Salzsäure vom specif. Gew. 1,115 6 bis 7 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln des nicht giftigen Anhydrotimboïns: $C^{27}H^{24}O^{7}$, aus. Letzteres schmilzt bei 215 bis 216° C.

Ausser Timboïn und wenig Anhydrotimboïn enthält die Timbopflanze, besonders in dem Stamm und in den Aesten, noch eine ölige, campherartige Substanz, das Timbol: $C^{10}H^{16}O$.

Oleo de Tamacoaré ist ein in Brasilien, entsprechend dem Copaïvabalsam, aus Bäumen der Gattung Caraïpa gewonnenes Oel, welches von den Eingeborenen als Mittel gegen Hautkrankheiten verwendet wird. Dasselbe bildet ein gelblichbraunes, dickflüssiges, fast geruchloses Liquidum, welches schwerer als Wasser ist. Es ist unlöslich in Wasser und in kohlensauren Alkalien, leicht löslich in Alkohol und in verdünnter kalter Kalilauge. Das Oleo de Tamacoaré scheint ein einheitlicher Körper der Formel $C^{23}H^{34}O^{5}$ zu sein, der bei längerer Aufbewahrung bisweilen auch in den krystallisirten Zustand übergeht. Quecksilberchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Oels eine gallertartige Abscheidung hervor, die nach dem Trocknen ein weisses, in Chloroform lösliches Pulver bildet. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich letztere Verbindung aus ihrer Lösung in Chloroform in weissen Nadeln: $C^{23}H^{33}O^{5}.HgCl$, ab. Beim längeren Kochen mit starker Kalilauge wird das Oel unter Bildung von Normal-Caprylsäure, Normal-Buttersäure und anderen Körpern zersetzt.

Drimin: $C^{13}H^{14}O^{4}$, nennt O. Hesse eine bisher wenig charakterisirte Substanz, die sich in der Rinde von *Drimys granatensis* findet. Dasselbe bildet ein mikrokrystallinisches, bei etwa 256° C. schmelzendes Pulver von schwach bräunlicher Farbe, welches unlöslich in Wasser und in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform ist.

Drimol: $C^{28}H^{58}O^{2}$, kommt in den Blättern von *Drimys granatensis* vor. Dasselbe wird aus dem Aetherextract durch Auflösen in heissem Alkohol und Abkühlen letzterer Lösung als gelatinöse, krystallinische Masse erhalten, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, reinigen lässt. Das Drimol krystallisirt bei 50 bis 60° C. aus Alkohol in kleinen, weissen, bei 73 bis 74° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in Aether und in Chloroform sind. Essigsäureanhydrid führt das Drimol in das bei 42 bis 43° C. schmelzende, in kleinen, weissen Blättchen krystallisirende Acetyl-Drimol: $C^{28}H^{57}(C^{2}H^{3}O)O^{2}$, über.

Cotoïn: $C^{14}H^{12}O^4$ oder $C^6H^2\begin{cases}(OH)^2\\ O.CH^3\\ CO.C^6H^5\end{cases}$, ist neben Dicotoïn: $C^{25}H^{20}O^6$, und Phenylcumalin: $C^{11}H^8O^2$, in der echten Cotorinde, einer aus Bolivia eingeführten, anscheinend von einer Laurinee abstammenden Drogue, enthalten (circa 1,5 Proc.). Zur Darstellung desselben wird die gröblich gepulverte Rinde mit kaltem Aether extrahirt, dieser Auszug mit Petroleumäther, welcher eine schwarzbraune, ölig-harzige Substanz abscheidet, vermischt und die geklärte Flüssigkeit alsdann der Verdunstung überlassen. Aus jener ölig-harzigen Masse kann durch Auskochen mit Kalkwasser und Versetzen der erzielten Lösung mit Salz- oder Essigsäure noch Cotoïn isolirt werden. Das Rohcotoïn ist durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, zu reinigen. Das Cotoïn bildet blassgelbe, neutral reagirende, bei 130° C. schmelzende Prismen oder Tafeln von beissend scharfem Geschmack. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich in Petroleumäther. Auch von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es gelöst, jedoch durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. In Wasser, selbst in kochendem, ist es nur schwer löslich. Sein Staub verursacht Niesen und Reiz zum Husten. Concentrirte Salpetersäure färbt das Cotoïn allmälig blutroth, concentrirte Schwefelsäure braungelb. Seine wässerige Lösung reducirt in der Kälte Gold- und Silbersalze, in der Wärme Fehling'sche Kupferlösung. Durch Einwirkung von starker Salzsäure oder von schmelzendem Kalihydrat wird es unter Bildung von Benzoësäure und Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, zersetzt. Bei wiederholter Behandlung des Rohcotoïns mit kochendem Wasser erhielt O. Hesse Dicotoïn: $C^{25}H^{20}O^6$, welches in blätterigen, bei 73 bis 74° C. schmelzenden Krystallen sich abscheidet. Letzteres ist vielleicht als eine Verbindung von Cotoïn und Phenylcumalin, möglicher Weise auch nur als ein Gemisch von beiden anzusprechen.

Das Phenylcumalin: $C^6H^5.C^5H^3O^2$, krystallisirt aus siedendem Petroleumäther in farblosen oder blassgelblichen, glänzenden Nadeln, welche bei 68° C. schmelzen. Wird das Phenylcumalin mit Kalilauge von 20 Proc. destillirt, so geht Acetophenon $C^6H^5—CO—CH^3$ über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat resultirt Benzoësäure.

Paracotoïn: $C^{12}H^8O^4$, findet sich neben Leucotin: $C^{17}H^{16}O^5$, Hydrocotoïn: $C^{15}H^{14}O^4$, Protocotoïn: $C^{16}H^{14}O^6$, Methyl-Hydrocotoïn: $C^{16}H^{16}O^4$, Methyl-Protocotoïn: $C^{17}H^{16}O^6$, Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$ (s. S. 965), und ätherischem Oel in der Paracotorinde. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Paracotorinde mit Aether extrahirt, der Aether von den Auszügen abdestillirt und der allmälig krystallinisch erstarrende Rückstand nach dem Abpressen der fractionirten Krystallisation aus heissem Alkohol unterworfen. Das hierbei sich zuerst ausscheidende Paracotoïn bildet blassgelbe, sublimirbare, bei 152° C. schmelzende, neutral reagirende, geschmacklose Blättchen. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit gelbbrauner Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge liefert das Paracotoïn farblose, bei 82 bis 83° C. schmelzende, nach Cumarin riechende Blättchen von Acetopiperon (Paracumarhydrin): $C^9H^8O^3$ oder $C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2—CO—CH^3$, sowie Paracotoïnsäure: $C^{12}H^{14}O^7$ (?), eine gelbe, amorphe, bei 108° C. schmelzende Masse. Beim Schmelzen mit Kalihydrat resultirt als Hauptproduct Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$ (s. S. 965).

Das Leucotin: $C^{17}H^{16}O^{5}$, wird nach O. Hesse*) dem krystallinischen Gemenge obiger Stoffe, deren Hauptmenge es bildet, durch wenig Eisessig entzogen. Es krystallisirt in weissen, leichten, bei 97° C. schmelzenden, neutral reagirenden Prismen, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgelber, concentrirte Salpetersäure mit blaugrüner Farbe. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat werden gebildet Benzoësäure, Protocatechusäure, Ameisensäure, Cotogenin: $C^{16}H^{16}O^{6}$, welches in gelblichen, bei 210° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt und mit Protocatechyl-Trimethylphloroglucin: $C^{6}H^{2}(O.CH^{3})^{3}-CO.C^{6}H^{3}(OH)^{2}$, identisch ist, sowie flüchtiges, bei 51 bis 52° C. schmelzendes Hydrocoton: $C^{9}H^{12}O^{3}$, welches mit Trimethylphloroglucin: $C^{6}H^{3}(O.CH^{3})^{3}$ identisch ist.

Hydrocotoïn: $C^{15}H^{14}O^{4}$ oder $C^{6}H^{2}\begin{cases}OH\\(O.CH^{3})^{2}\\CO.C^{6}H^{5}\end{cases}$, bildet blassgelbe, grosse, bei 98° C. schmelzende Prismen, welche leicht in Aether und Chloroform löslich sind. Concentrirte Salzsäure führt es beim Erhitzen in Benzoësäure und Chlormethyl über.

Protocotoïn: $C^{16}H^{14}O^{6}$ oder $C^{6}H^{2}\begin{cases}OH\\(O.CH^{3})^{2}\\CO.C^{6}H^{3}<^{O}_{O}>CH^{2}\end{cases}$, krystallisirt in hellgelben, monoklinen, bei 141 bis 142° C. schmelzenden Prismen, welche in Alkohol schwerer löslich sind als die Krystalle des Hydrocotoïns. Eisenchlorid ruft in der verdünnt-alkoholischen Lösung, ebenso wie in der des Hydrocotoïns, eine rothbraune Färbung hervor. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 löst das Protocotoïn mit blaugrüner Farbe. Concentrirte Salzsäure spaltet beim Erhitzen Chlormethyl und Protocatechusäure ab.

Methyl-Hydrocotoïn: $C^{16}H^{16}O^{4}$ oder $C^{6}H^{2}\begin{cases}(O.CH^{3})^{3}\\CO.C^{6}H^{5}\end{cases}$ (früher Dibenzoylhydrocoton genannt), krystallisirt in weissen, wetzsteinförmigen, bei 113° C. schmelzenden, destillirbaren Prismen, die sich leicht in kochendem Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Schmelzendes Kalihydrat spaltet es in Benzoësäure und Hydrocoton: $C^{9}H^{12}O^{3}$ (s. oben).

Methyl-Protocotoïn: $C^{17}H^{16}O^{6}$ oder $C^{6}H^{2}\begin{cases}(O.CH^{3})^{3}\\CO.C^{6}H^{3}<^{O}_{O}>CH^{2}\end{cases}$ (früher Oxyleucotin genannt), bildet grosse, weisse, bei 133,5° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Kali- und Natronlauge, schwer löslich in kaltem Aether und Chloroform, leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig sind. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blaugrüner Farbe. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt es in Hydrocoton: $C^{9}H^{12}O^{3}$ (s. oben), und Protocatechusäure. Brom spaltet das Methyl-Protocotoïn in Chloroformlösung in Tribromhydrocoton: $C^{9}H^{9}Br^{3}O^{3}$ (Schmelzp. 145° C.), und Piperonylsäure (s. S. 965).

Das Cotoïn und Paracotoïn sind als Mittel gegen Diarrhöe und *Cholera nostras* empfohlen worden.

Das ätherische Oel der Paracotorinde ist ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0,9275 specif. Gewicht. Dasselbe enthält Cadinen: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1091), und Methyleugenol.

*) Nach Ciamician und Silber ist das Leucotin nur ein Gemisch aus Methyl-Hydrocotoïn und Methyl-Protocotoïn.

Athamantin: $C^{24}H^{30}O^{7}$, findet sich in der Wurzel und in dem Samen (nicht in den Blättern) von *Athamanta Oreoselinum s. Peucedanum Oreoselinum*. Zur Darstellung desselben wird die getrocknete Wurzel oder der Samen mit Alkohol ausgezogen, der Verdunstungsrückstand der filtrirten Auszüge mit der achtfachen Menge Aether aufgenommen, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die hierbei zurückbleibende, allmälig körnig-krystallinisch erstarrende Masse ist durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Athamantin krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, zuweilen auch in grossen, farblosen Säulen oder Quadratoctaëdern. Es riecht, namentlich beim Erwärmen, ranzig seifenartig und zeigt einen ranzigen, etwas bitteren Geschmack. Es schmilzt bei 79° C. In Wasser ist es nicht löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether, sowie in fetten und ätherischen Oelen. Durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom, oder durch Kochen mit starker Salzsäure wird es in Oreoselon: $C^{14}H^{12}O^{4}$ (s. Peucedanin), und Valeriansäure: $C^{5}H^{10}O^{2}$, gespalten. Die gleiche Spaltung wird durch wässerige ätzende Alkalien bewirkt:

$$C^{24}H^{30}O^{7} + H^{2}O = C^{14}H^{12}O^{4} + 2C^{5}H^{10}O^{2}.$$

Laserpitin: $C^{15}H^{22}O^{4}$, kommt in der weissen Enzianwurzel, der Wurzel von *Laserpitium latifolium* (1,5 Proc.) vor. Behufs Gewinnung dieses Bitterstoffs erschöpft man die zerkleinerte Wurzel in der Wärme mit Petroleumäther, befreit die filtrirten Auszüge durch Destillation von dem grössten Theil des Lösungsmittels und überlässt den Rückstand in flachen Gefässen der Krystallisation. Durch Absaugen und Pressen des sich abscheidenden Krystallbreies und Umkrystallisiren aus siedendem Petroleumäther ist das Rohlaserpitin leicht zu reinigen. Das Laserpitin bildet grosse, farblose, glänzende, monokline Krystalle, welche bei 118° C. schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Aetzalkalien und Säuren, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol ist es etwas schwerer löslich als in letzteren Lösungsmitteln; Petroleumäther löst es nur beim Sieden. Die alkoholische Lösung besitzt bitteren Geschmack. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit kirschrother Farbe gelöst. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt das Laserpitin in amorphes Laserol: $C^{20}H^{30}O^{5}$, und in Angelicasäure: $C^{5}H^{8}O^{2}$:

$$2C^{15}H^{22}O^{4} + H^{2}O = C^{20}H^{30}O^{5} + 2C^{5}H^{8}O^{2}.$$

Peucedanin: $C^{14}H^{11}O^{3}.OCH^{3}$, ist in der Wurzel von *Peucedanum officinale* enthalten. Zur Darstellung erschöpft man die zerkleinerten Wurzeln bei gelinder Wärme mit Alkohol von 90 Proc., befreit die Auszüge durch Destillation von Alkohol und überlässt den syrupartigen Rückstand der Krystallisation. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden durch Absaugen von Mutterlauge befreit, gepresst, in Aether gelöst, die Lösung mit Petroleumäther versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, oder direct aus siedendem Petroleumäther umkrystallisirt.

Das Peucedanin bildet farblose, geruchlose, glänzende, rhombische Säulen oder concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 108° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, auch von kaltem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. In heissem Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung besitzt einen aromatischen, brennenden Geschmack. Versetzt man eine heisse, concentrirte, alkoholische Lösung des Peucedanins mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, so erstarrt die Mischung unter Entwickelung von Chlormethyl: $CH^{3}Cl$, alsbald zu einem Krystallbrei von Oreoselon: $C^{14}H^{11}O^{3}.OH$ (Angelicasäure wird hierbei nicht gebildet). Letzteres

bildet feine, glänzende, bei 177° C. schmelzende Nadeln, welche schwerer löslich sind, als die des Peucedanins. Wird das Oreoselon mit Kalihydrat geschmolzen, so wird es in Essigsäure und Resorcin: $C^6H^6O^2$, gespalten:

$$C^{14}H^{12}O^4 + 2H^2O = C^2H^4O^2 + 2C^6H^6O^2.$$

Peucedanin liefert unter den gleichen Bedingungen nur wenig Resorcin. Concentrirte Salpetersäure führt das Peucedanin, je nach der Art der Einwirkung, in einen Salpetrigsäureäther, das sogenannte Nitrooreoselon: $C^{14}H^{11}(NO^2)O^4$, Styphninsäure (siehe S. 939) und Oxalsäure über. Brom verwandelt das in Chloroform gelöste Peucedanin, ebenso wie das Oreoselon, in Monobromoreoselon: $C^{14}H^{11}BrO^4$; letzteres bildet farblose, bei 141° C. schmelzende Blättchen. Wird Oreoselon mit Phenylhydrazin auf 100° C. erhitzt, so resultirt ein in gelben, bei 194° C. schmelzenden Blättchen krystallisirendes Phenylhydrazid: $C^{14}H^{12}O^3 : N^2H . C^6H^5$.

Das Oxypeucedanin: $C^{30}H^{26}O^9$, welches in älteren Wurzeln von *Peucedanum officinale* vorkommt, bildet farblose, stark lichtbrechende, bei 140 bis 141° C. schmelzende Krystalle.

Ostruthin: $C^{18}H^{19}O^2.OH$ (Imperatorin), findet sich (0,6 Proc.) in jungen, ein- bis zweijährigen Imperatoriawurzeln (von *Imperatoria Ostruthium*). Zur Gewinnung desselben erschöpft man die zerkleinerten Wurzeln bei 50 bis 60° C. mit Alkohol von 85 bis 90 Proc., destillirt von den Auszügen zwei Drittel ab und verdunstet den Rückstand bis zur dicken Extractconsistenz. Letzteres Extract wird alsdann mit einem Gemisch von 3 Thln. Aether und 1 Thl. Petroleumäther so oft extrahirt, als davon noch etwas aufgenommen wird, und die erhaltenen Lösungen werden hierauf mit so viel Petroleumäther versetzt, als hierdurch noch braune, schmierige Massen ausgeschieden werden. Die filtrirte Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten gelbe, mit etwas Harz gemengte Krystalle von Ostruthin. Nach dem Absaugen auf porösen Gypsplatten werden die Krystalle in Aether gelöst, die Lösung wird zur Entfernung des Harzes mit Petroleumäther bis zur bleibenden Trübung versetzt und nach der Klärung von Neuem der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Ostruthin scheidet sich aus Aether in derben, blassgelben, glänzenden, triklinen Krystallen ab, die bei 119° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Benzol und Petroleumäther, leicht löslich in Aether und Alkohol. Die alkoholische Lösung zeigt, namentlich auf Zusatz von etwas Wasser, prachtvoll blaue Fluorescenz. Von Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, wird es zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit gelöst, aus der jedoch schon durch Kohlensäure unverändertes Ostruthin wieder abgeschieden wird. Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure liefert es krystallisirbare Verbindungen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es neben kohligen Massen geringe Mengen von Resorcin: $C^6H^6O^2$, Essigsäure und Buttersäure. Durch Einwirkung von heisser Salpetersäure wird Styphninsäure (s. S. 939) gebildet. Beim Erhitzen mit Säureanhydriden wird in dem Ostruthin ein Wasserstoffatom durch Säureradicale ersetzt. Brom führt es in Chloroformlösung, bei Gegenwart von $NaHCO^3$, in Tribromostruthin: $C^{18}H^{19}Br^3O^3$, über, welches durch Umkrystallisation aus Aether in farblosen, glänzenden, bei 168° C. schmelzenden Krystallen resultirt.

Ostin: $C^{15}H^{14}O^3(OH)^2$, nennt E. Merck einen Bitterstoff, welcher neben Ostruthin in der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* vorkommt. Zu dessen Darstellung schüttelt man den ätherischen Auszug des mit Alkohol bereiteten Wurzelextracts (s. oben) mit verdünnter Natronlauge aus. Beim Ansäuern der letzteren scheidet sich das Ostin krystallinisch ab. Das Ostin krystallisirt aus

verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelben, bei 199 bis 200° C. schmelzenden Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe.

Das Angelicin: $C^{18}H^{30}O$, welches neben ätherischem Oel, Harz, Rohrzucker, Angelicasäure etc. in sehr geringer Menge in der Angelicawurzel enthalten ist, ist identisch mit dem Hydrocarotin (s. dort).

Gentisin: $C^{14}H^{10}O^5$ oder $C^{13}H^5O^2(OH)^2(O.CH^3)$ (Gentianin, Gentiansäure), kommt in der Enzianwurzel, der Wurzel von *Gentiana lutea*, in geringer Menge (0,1 Proc.) vor. Zur Darstellung dieser Verbindung entzieht man der gepulverten Enzianwurzel durch mehrtägiges Maceriren mit kaltem Wasser das Gentiopikrin, extrahirt alsdann den wieder getrockneten Rückstand mit starkem Alkohol, concentrirt den alkoholischen Auszug bis zur Syrupsdicke, verdünnt mit Wasser, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn endlich aus kochendem Alkohol um. Das Gentisin bildet blassgelbe, glänzende, bei 267° C. schmelzende, geruch- und geschmacklose Nadeln von neutraler Reaction. Ueber 250° C. erhitzt, sublimiren sie theilweise ohne Zersetzung. Das Gentisin erfordert zur Lösung: 5000 Thle. kalten, 3850 Thle. kochenden Wassers, 455 Thle. kalten absoluten Alkohols, 62,5 Thle. siedenden absoluten Alkohols und 2000 Thle. Aether. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das Gentisin, unter Abspaltung von CH^3J, in Gentiseïn: $C^{13}H^8O^5 + 2H^2O$, über. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 315° C. schmelzen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Gentiseïn in Triacetylgentiseïn: $C^{13}H^5O^2(O.C^2H^3O)^3$, über; weisse, bei 226° C. schmelzende Nadeln. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt das Gentisin in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, Oxysalicylsäure: $C^7H^6O^4$ (Gentisinsäure, s. S. 1009), und Essigsäure:

$$2C^{14}H^{10}O^5 + 4H^2O + O^2 = 2C^6H^6O^3 + 2C^7H^6O^4 + C^2H^4O^2.$$

Durch Kochen äquivalenter Mengen von Phloroglucin und Gentisinsäure mit Essigsäureanhydrid wird Gentiseïn: $C^{13}H^8O^5$, gebildet, welches nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids und Erhitzen des Rückstands auf einer kleinen Flamme in kleinen, gelben Nadeln sublimirt. Wird alsdann dieses Gentiseïn (1 Mol.) mit Kalihydrat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden lang auf 100° C. erhitzt, so geht dasselbe in Gentisin: $C^{13}H^7O^4.OCH^3$, über.

Gentiopikrin: $C^{20}H^{30}O^{12}$, Enzianbitter, welches neben Gentisin in der Enzianwurzel enthalten ist, wird aus dem mit 70 procentigem Weingeist bereiteten Extract der frischen Wurzeln gewonnen. Dasselbe wird in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit gekörnter Thierkohle zweimal behandelt und dieser nach dem Waschen mit kaltem Wasser der aufgenommene Bitterstoff durch kochenden Alkohol von 80 Proc. entzogen. Von dem filtrirten Auszug wird alsdann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit $^1/_2$ Vol. Wasser vermischt und die von ausgeschiedenem Harz abfiltrirte Flüssigkeit einige Stunden lang im Wasserbad mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt. Hierauf verdünnt man die Masse mit Wasser, filtrirt heiss, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, verdunstet es zum Syrup und schüttelt diesen mit wenig Aether. Die nach 24 Stunden krystallinisch erstarrte Masse wird alsdann gepresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Das Gentiopikrin bildet farblose, neutral reagirende, stark bitter schmeckende Nadeln, welche $^1/_2$ bis 1 Mol. Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittert es. Wasserfrei schmilzt es bei 120 bis 125° C. In Wasser und ver-

dünntem Alkohol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Färbung; bei gelindem Erwärmen tritt jedoch eine schön carminrothe Färbung auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in gährungsfähigen Zucker und in amorphes, gelbbraunes, in kaltem Wasser schwer lösliches Gentiogenin: $C^{14}H^{16}O^{5}$:

$$C^{20}H^{30}O^{12} = C^{14}H^{16}O^{5} + C^{6}H^{12}O^{6} + H^{2}O.$$

Gentiol: $C^{30}H^{45}(OH)^{3}$, kommt neben einem blauen Farbstoff, Traubenzucker, Fruchtzucker und anderen Verbindungen (siehe unten) in den blauen Blumenblättern von *Gentiana verna* vor. Zur Gewinnung des Gentiols extrahirt man diese Blumenblätter mit Alkohol von 80 Proc., dampft diese Auszüge zur Extractconsistenz ein und behandelt das Extract mit Wasser. Das Ungelöste wird hierauf in Alkohol gelöst, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt und einer wiederholten fractionirten Krystallisation unterworfen. Das Gentiol scheidet sich hierbei als ein weisses, amorphes, bei 215 bis 219° C. schmelzendes Pulver aus, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leichter löslich in heissem Alkohol ist. Aus heissem Alkohol scheidet sich das Gentiol zunächst in gelatinösen Flocken aus.

Nach dem Gentiol scheiden sich weisse, bei 115 bis 117° C. schmelzende Blättchen einer Verbindung der Formel $C^{38}H^{64}O^{3}$ aus, sowie geringe Mengen eines gelblichen, gegen 240° C. schmelzenden, amorphen Pulvers.

Helenin: $(C^{6}H^{8}O)^{n}$ (Alantcampher), findet sich neben ätherischem Oel, Inulin, Alantol: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 1157), und Alantsäureanhydrid: $C^{15}H^{20}O^{2}$, in der Wurzel von *Inula Helenium*. Zur Darstellung des Helenins kocht man die frische Wurzel mit Alkohol von 80 Proc. aus, vermischt das heisse Filtrat mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser und überlässt die Mischung der Krystallisation. Die nach 24 stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sind durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem, absolutem Alkohol zu reinigen. Das Helenin bildet farblose, geruchlose, neutral reagirende, bei 109 bis 110° C. schmelzende Nadeln von fadem Geschmack. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalihydrat etc. verwandeln es in wenig charakterisirte, harzartige Producte.

Alantsäureanhydrid: $C^{15}H^{20}O^{2}$ (Alantlacton*). Bei der Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen resultirt eine weisse, krystallinische Masse, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von Alantol (s. S. 1157) und Alantsäureanhydrid besteht. Presst man diese Masse zwischen Fliesspapier, so wird das Alantol aufgesogen, während das Alantsäureanhydrid zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol scheidet sich letzteres in farblosen, bei 76° C. schmelzenden Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack ab. Es sublimirt schon bei gelindem Erwärmen und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275° C. Bei einem Druck von 10 mm destillirt es ohne Zersetzung bei 192° C. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht löslich. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mit Salzsäure geht das Alantsäureanhydrid in die in feinen, bei 94° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Alantsäure: $C^{15}H^{22}O^{3}$ (Alantolsäure) über. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter löst sie sich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Sie ist eine einbasische und zweiatomige Säure. Wird die heisse wässerige Lösung

*) Das Helenin des Handels.

der Alantsäure mit einigen Tropfen einer Mineralsäure versetzt, so scheidet sich sofort Alantsäureanhydrid aus.

In ätherischer, bezüglich alkoholischer Lösung verbindet sich das Alantsäureanhydrid mit 1, bezüglich 2 Mol. HCl und HBr zu krystallisirbaren Additionsproducten. Durch Reduction mit Natriumamalgam wird das Alantsäureanhydrid in Hydroalantlacton: $C^{15}H^{22}O^2$, übergeführt; weisse, bei 123° C. schmelzende Nadeln. Bei der Destillation mit P^2O^5 liefert das Alantsäurelacton flüssige Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{12}H^{16}$ und $C^{13}H^{16}$, unter 10 mm Druck bei 132, bezüglich 152° C. siedend; bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen Propylen: C^3H^6, Naphtalin: $C^{10}H^8$, und flüssige Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{11}H^{16}$ und $C^{12}H^{18}$, unter 10 mm Druck bei 93, bezüglich 122° C. siedend.

Columbin: $C^{21}H^{22}O^7$ nach Boedecker, $C^{21}H^{24}O^7$ nach Hilger, kommt zu 0,8 Proc. in der Columbowurzel, der Wurzel von *Cocculus palmatus*, vor. Um es darzustellen, zieht man die Wurzel mit heissem Alkohol aus, engt die Auszüge bis auf ein Drittel oder ein Viertel ein und überlässt die Flüssigkeit zur Krystallisation einige Tage der Ruhe, oder man nimmt den Verdunstungsrückstand jener Auszüge mit Wasser auf und schüttelt die trübe, dickflüssige Lösung mit Aether aus. Zweckmässiger ist es, die Columbowurzel direct mit siedendem Aether wiederholt zu extrahiren. Das beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Auszüge sich ausscheidende Columbin wird durch Umkrystallisation aus siedendem, absolutem Aether gereinigt. Das Columbin krystallisirt in weissen, durchscheinenden, bei 182° C. schmelzenden, geruchlosen, bitter schmeckenden Säulen oder Nadeln von neutraler Reaction. Es löst sich kaum in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Bei längerem Kochen mit Salzsäure von 15 Proc. wird das Columbin in eine gelblichbraune amorphe Masse verwandelt, während die Lösung grünblaue Fluorescenz annimmt.

Als Columbosäure: $C^{21}H^{22}O^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$, wird eine wenig charakterisirte, amorphe, strohgelbe Verbindung von bitterem Geschmack und saurer Reaction bezeichnet, welche neben Columbin und Berberin in der Columbowurzel enthalten ist. Dieselbe trägt den Charakter einer einbasischen Säure.

Plumbagin wird der Wurzelrinde von *Plumbago europaea* durch Aether entzogen. Zur Darstellung versetzt man den ätherischen Auszug mit Wasser, destillirt den Aether ab und krystallisirt die beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung sich abscheidenden Krystalle aus Alkohol oder Aether um. Es bildet kleine, gelbe, prismatische Krystalle von neutraler Reaction und süsslichem, hinterher brennend scharfem Geschmack. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Asaron: $C^{12}H^{16}O^3$ oder $C^6H^2\begin{cases}C^3H^5\\(O.CH^3)^3\end{cases}$ (Asarin, Asarumcampher), ist neben ätherischem Oel zu etwa 1 Proc. in der Wurzel von *Asarum europaeum* (nicht in *Asarum canadense*) enthalten. Zur Gewinnung desselben wird die frische Haselwurzel mit Wasser der Destillation unterworfen; das Asaron findet sich alsdann theils im Retortenhals, theils in dem auf dem wässerigen Destillat schwimmenden Oel, aus welchem es sich nach einigen Tagen abscheidet. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol, oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser kann das Rohasaron gereinigt werden. Das Asaron bildet durchsichtige, farblose, bei 61° C. schmelzende, monokline Krystalle, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. An

der Luft erhitzt, verbreitet es stechende, zum Husten reizende Dämpfe; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Die alkoholische Lösung des Asarons färbt sich beim Kochen zunächst gelb und dann blutroth. Schwefelsäure, Chromsäure, Chlor etc. verwandeln das Asaron in harzartige Producte, Salpetersäure in Oxalsäure.

Mit Brom verbindet sich das Asaron, gelöst in Chloroform, zu dem krystallinischen Bromid: $C^{12}H^{16}Br^2O^3$. Tropft man eine Lösung von 40 g $K^2Mn^2O^8$ in 750 ccm Wasser in eine fast kochende Lösung von 10 g Asaron in 450 ccm Wasser, so wird Asaronsäurealdehyd: $C^{10}H^{12}O^4$ (seidenglänzende, bei 114° C. schmelzende, sublimirbare Nadeln), und Asaronsäure: $C^{10}H^{12}O^5$ (farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 144° C. schmelzende, bei 300° C. siedende Nadeln), gebildet:

$$C^6H^2\begin{cases}CH{=}CH{-}CH^3\\(O.CH^3)^3\end{cases} \qquad C^6H^2\begin{cases}COH\\(O.CH^3)^3\end{cases} \qquad C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\(O.CH^3)^3\end{cases}$$

Asaron Asaronsäurealdehyd Asaronsäure.

Durch Erhitzen mit Aetzkalk geht die Asaronsäure in den Methyläther des Oxyhydrochinons: $C^6H^3(O.CH^3)^3$, über, eine bei 245 bis 247° C. siedende Flüssigkeit.

Kämpferid: $C^{16}H^{12}O^6 + H^2O$, findet sich neben Galangin: $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$, und Alpinin: $C^{17}H^{12}O^6 + H^2O$, in der Galangawurzel, der Wurzel von *Alpinia Galanga*. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Galangawurzel mit Alkohol von 90 Proc. erschöpft, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der honigdicke Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, von diesen Auszügen der Aether abdestillirt und der Rückstand nach dem Vermischen mit wenig Wasser der Krystallisation überlassen. Der nach einigen Tagen entstandene Krystallbrei wird alsdann mit dem gleichen Volum Chloroform verdünnt, durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, gepresst, die zurückbleibende Masse mit kaltem Alkohol von 50 Proc. angerührt, abermals abgesogen und gepresst. Das etwa 0,3 bis 0,5 Proc. der angewendeten Wurzelmenge betragende Rohproduct ist hierauf zunächst aus Alkohol von 90 Proc. und dann aus der 30- bis 40fachen Menge siedenden Alkohols von 75 Proc. umzukrystallisiren. Beim Erkalten letzterer Lösung scheidet sich fast nur Kämpferid aus, wogegen Alpinin und Galangin in Lösung bleiben. Letztere Verbindungen scheiden sich aus, wenn die zum Kochen erhitzte Mutterlauge mit $^1/_5$ ihres Gewichts heissen Wassers versetzt wird. In den letzten Mutterlaugen befinden sich noch beträchtliche Mengen von Galangin. Alpinin kann von Galangin durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem, absolutem Alkohol, in welchem das letztere schwer löslich ist, getrennt werden. Die vollständige Reinigung der Einzelbestandtheile geschieht durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 90 Proc.

Das Kämpferid: $C^{16}H^{12}O^6 + H^2O$, krystallisirt in schwefelgelben, flachen, bei 221 bis 222° C. schmelzenden Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig sind. Kalter Alkohol von 90 Proc. löst $^1/_{400}$ seines Gewichts. Aetzende Alkalien, Ammoniak und concentrirte Schwefelsäure lösen es mit gelber Farbe, letztere Lösung zeigt nach einiger Zeit blaue Fluorescenz. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Kämpferids olivengrün; Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden durch dasselbe in der Wärme reducirt. Mit Baryum, Calcium und Blei liefert es amorphe, schwer lösliche Verbindungen. Durch Oxydation mit Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht wird es in Anissäure (s. S. 1005) und Oxalsäure verwandelt.

Das Galangin: $C^{15}H^{10}O^{5} + \frac{1}{2}C^{2}H^{5}.OH$, scheidet sich aus absolutem Alkohol in hellgelben, verwitternden, bei 214 bis 215° C. schmelzenden Tafeln oder Säulen aus. Aus Alkohol von 60 bis 80 Proc. krystallisirt es mit 1 Mol. $H^{2}O$ in luftbeständigen Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aether. An Alkohol von 90 Proc. erfordert es bei 15° C. 68 Thle., an absolutem Alkohol 34 Thle. zur Lösung. Gegen ätzende Alkalien, Schwefelsäure, Eisenchlorid, Silberlösung und alkalische Kupferlösung verhält es sich ähnlich wie das Kämpferid. Seine Lösung in Schwefelsäure zeigt jedoch keine Fluorescenz. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,18 und schmelzendes Kalihydrat erzeugen Benzoësäure und Oxalsäure.

Alpinin: $C^{17}H^{12}O^{6} + H^{2}O$, bildet hellgelbe, bei 172 bis 174° C. schmelzende Nadeln, die dem Kämpferid sehr ähnlich sind.

Methysticin oder Kawahin: $C^{16}H^{18}O^{5}$, scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung des alkoholischen Auszugs der Wurzel von *Piper methysticum*, neben einem anderen, stickstofffreien, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper (vielleicht Methysticinhydrat: $C^{16}H^{20}O^{6}$), aus. Nach der Umkrystallisation aus heissem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, bildet es weisse, seidenglänzende, bei 138 bis 139° C. schmelzende Nadeln, welche sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Bei der Oxydation liefert es Benzoësäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure.

Essigsäureanhydrid führt das Methysticin bei Gegenwart von Natriumacetat in Diacetyl-Methysticin: $C^{16}H^{16}(O.C^{2}H^{3}O)^{2}O^{3}$, über. Rhombische, bei 122 bis 123° C. schmelzende Octaëder. Durch Lösen in alkoholischer Kalilauge und Fällen dieser Lösung mit Salzsäure wird das Methysticin in Methysticinhydrat: $C^{16}H^{20}O^{6}$ oder $C^{8}H^{10}O^{3}$, verwandelt, welches in citronengelben, bei 158 bis 159° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Letzteres trägt den Charakter einer schwachen Säure.

Nach C. Pomeranz kommt dem bei 137° C. schmelzenden Methysticin die Formel $C^{15}H^{14}O^{5}$ oder $C^{14}H^{11}O^{4}.OCH^{3}$ zu. Durch Kochen mit Kalilauge wird es in Methysticinsäure: $C^{14}H^{12}O^{5}$, verwandelt, welche in gelblichen, seidenglänzenden, bei 180° C. unter Gasentwicklung (CO^{2}) schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen Nadeln krystallisirt. $K^{2}Mn^{2}O^{8}$ führt in alkalischer Lösung die Methysticinsäure in Piperonylsäure (s. S. 965) über. Wird Methysticin $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit der 40fachen Menge Salzsäure von 4 Proc. gekocht, so resultirt Methysticol: $C^{13}H^{12}O^{3}$, welches aus Alkohol in flachen, bei 94° C. schmelzenden Prismen krystallisirt und mit Phenylhydrazin ein bei 143° C. schmelzendes Phenylhydrazid liefert.

Cascarillin: $C^{12}H^{18}O^{4}$, der Bitterstoff der Cascarillrinde, wird erhalten, indem man den heiss bereiteten wässerigen Auszug der Rinde mit Bleiacetat fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, es alsdann mittelst Thierkohle entfärbt und zum Syrup eindampft. Die hieraus sich allmälig ausscheidenden krystallinischen Massen sind hierauf mit kaltem Alkohol zu waschen und endlich aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren. Das Cascarillin bildet kleine, weisse, nadelförmige, bei 205° C. schmelzende Krystalle von sehr bitterem Geschmack. In Wasser, Chloroform und kaltem Alkohol (1 : 30) ist es schwer löslich, in Aether und siedendem Alkohol leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf.

Quassiin: $C^{10}H^{12}O^{3}$ (nach Wiggers), $C^{31}H^{42}O^{9}$ (nach Christensen), $C^{30}H^{36}(CH^{3})^{2}O^{10}$ (nach Oliveri), ist bis zu 0,10 Proc. in dem Quassiaholz, dem Holz von *Quassia amara*, enthalten. Um dasselbe darzustellen, dampft man

den wässerigen Auszug des Holzes auf $^2/_3$ vom Gewicht des angewendeten Materials ein, fällt dann die Flüssigkeit mit Tanninlösung aus, rührt den ausgewaschenen Niederschlag mit Bleicarbonat an und verdunstet die Mischung im Wasserbad. Der Rückstand wird hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung dann verdunstet und das ausgeschiedene Quassiin aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt.

Das Quassiin bildet perlmutterglänzende, geruchlose, neutral reagirende, monokline Prismen von äusserst bitterem Geschmack, die bei 210 bis 211° C. schmelzen. Es löst sich schwer in Wasser (bei 15° C. nach Oliveri 1:400; nach Christensen 1:1500), leicht in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. In Aether und in Petroleumäther ist das Quassiin schwer löslich. Auch von kaustischen Alkalien und von concentrirten Säuren wird es gelöst, nicht dagegen von Alkalicarbonaten. Ob die wässerige Lösung Fehling'sche Kupferlösung reducirt, ist noch zweifelhaft. Beim 24stündigen Erhitzen mit Schwefelsäure von 10 Proc. geht das Quassiin in Quassid: $C^{32}H^{40}O^{9}$, über. Letzteres ist amorph; es schmilzt bei 191 bis 194° C. Wird Quassiin eine Stunde lang mit der achtfachen Menge eines Gemisches gleicher Theile Wasser und rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl Quassiasäure: $C^{30}H^{38}O^{10} + H^{2}O$. Dieselbe bildet kleine, seideglänzende, bei 244 bis 245° C. schmelzende Prismen, die sehr schwer in Wasser und in Alkohol löslich sind. Die Quassiasäure ist zweibasisch. Beim Erhitzen von Quassiin mit Jodwasserstoffsäure (specif. Gewicht 1,7) und amorphem Phosphor auf 250° C. entstehen β-Durol: $C^{10}H^{14}$, ein Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{16}$ (Siedepunkt 220 bis 240° C.) und andere Körper. Brom erzeugt in Chloroformlösung amorphes Tribromquassid: $C^{32}H^{37}Br^{3}O^{9}$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Quassiin in ein amorphes Anhydrid: $C^{32}H^{38}O^{8}$, über. Mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin geht das Quassiin Verbindungen ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Quassiin ohne Färbung; auf Zusatz von wenig Zucker tritt röthliche Färbung ein. Kochende Salpetersäure bildet Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat Protocatechusäure und Essigsäure. Die allgemeinen Alkaloidreagentien liefern in der wässerigen Lösung des Quassiins Fällungen.

F. Massute isolirte aus dem jüngeren Holz von *Quassia amara* durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vier Körper, die sich in ihrer Löslichkeit und in ihrem Schmelzpunkt: 210 bis 211° C., 215 bis 217° C., 221 bis 226° C. und 239 bis 242° C., von einander unterscheiden. Der bei 215 bis 217° C. schmelzende Bitterstoff entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $C^{35}H^{46}O^{10}$, der bei 221 bis 226° C. schmelzende der Formel $C^{37}H^{50}O^{10}$.

Aus dem Holz von *Picraena excelsa* (*Lignum Quassiae jamaicense*) gewann F. Massute zwei dem Quassiin nahestehende Bitterstoffe, ein Picrasmin vom Schmelp. 204° C.: $C^{35}H^{46}O^{10}$, und ein Picrasmin vom Schmelzp. 209 bis 212° C.: $C^{36}H^{48}O^{10}$. Wird das Picrasmin vom Schmelzp. 204° C. mit Salzsäure auf 100° C. erhitzt (vergl. Quassiin), so entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl die zweibasische Picrasminsäure: $C^{33}H^{42}O^{10} + 5H^{2}O$. Letztere krystallisirt in glänzenden, bei 230 bis 231° C. schmelzenden Prismen.

Quassol: $C^{40}H^{70}O$, findet sich neben Quassiin in dem Quassiaholz. Dasselbe kann von dem Quassiin durch seine leichtere Löslichkeit in Aether und durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge getrennt werden. Dasselbe bildet weisse, geschmacklose, bei 149 bis 151° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, mässig leicht löslich in

Aether und Chloroform sind. Die Chloroformlösung des Quassols ist linksdrehend. Wird diese Chloroformlösung mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt erstere eine burgunderrothe Färbung an.

Chrysin: $C^{15}H^{10}O^4$ oder $C^{15}H^8O^2(OH)^2$ (Chrysinsäure), findet sich neben Tectochrysin: $C^{15}H^9(CH^3)O^4$, ätherischem Oel: $(C^5H^8)^n$, Populin, Salicin etc. in den Knospen von *Populus nigra*, *P. pyramidalis* und *P. balsamifera*. Zur Darstellung dieser Körper extrahirt man 100 Thle. frischer Pappelknospen mit Alkohol, fügt dem Auszug bei 70° eine alkoholische Lösung von 12 Thln. Bleizucker zu, filtrirt die Mischung nach 24stündigem Stehen, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei und destillirt alsdann den Alkohol ab. Nach dem Erkalten giesst man die wässerige Flüssigkeit von der ausgeschiedenen harzartigen Masse ab, löst hierauf letztere in wenig heissem Alkohol und stellt die Lösung zur Krystallisation bei Seite. Das nach einigen Tagen ausgeschiedene Rohchrysin ist zur weiteren Reinigung zunächst mit wenig heissem, absolutem Alkohol zu waschen, dann mit Aether und Schwefelkohlenstoff von Fett und Harz, durch kochendes Wasser von Salicin und Populin und durch kochendes Benzol von Tectochrysin zu befreien. Nach dem Schmelzen bei 275° C., wobei verschiedene Verunreinigungen verkohlt werden, wird endlich der Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das Chrysin krystallisirt in hellgelben, glänzenden, bei 275° C. schmelzenden, sublimirbaren Täfelchen, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Benzol sind. Von Alkohol erfordert es in der Kälte 180 Thle., bei Siedehitze 50 Thle. zur Lösung. In alkalischem Wasser ist es leicht löslich; Säuren scheiden es aus diesen Lösungen wieder ab, ebenso wird es von Chlorcalcium und Chlorbaryum daraus in Gestalt von salzartigen Verbindungen gefällt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Chlor, Brom und Jod erzeugen in alkoholischer Lösung die krystallisirbaren Verbindungen $C^{15}H^8Cl^2O^4$, $C^{15}H^8Br^2O^4$ und $C^{15}H^8J^2O^4$. Concentrirte Salpetersäure bildet Dinitrochrysin: $C^{15}H^8(NO^2)^2O^4$. Kochende concentrirte Kalilauge zerlegt es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, Benzoësäure und Essigsäure. Ausser diesen Spaltungsproducten tritt auch Acetophenon: $CH^3—CO—C^6H^5$, hierbei in geringer Menge auf.

Tectochrysin: $C^{15}H^9(CH^3)O^4$ (Methylchrysin), krystallisirt aus seiner Lösung in Benzol (s. oben) in grossen, gelben, bei 130° C. schmelzenden Nadeln, welche leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht löslich als Chrysin in Alkohol sind. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Chrysin in einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol.

Bitterstoffe der Ditarinde, der Rinde von *Echites scholaris* s. *Alstonia scholaris* (vergl. S. 1294). Zur Darstellung dieser Verbindungen extrahirt man die gepulverte Ditarinde mit Petroleumäther, destillirt letzteren nach Zusatz von Wasser von den Auszügen ab und kocht die zurückbleibende klebrige Masse wiederholt mit Alkohol aus. Der hierbei verbleibende elastische Rückstand enthält das Echikautschin, während das Echicerin, das Echitin, das Echiteïn und das Echiretin von dem Alkohol gelöst werden. Die weitere Trennung letzterer Verbindungen basirt auf ihrer verschiedenartigen Löslichkeit in Alkohol, bezüglich in Petroleumäther.

Echikautschin: $C^{25}H^{40}O^2$, ist eine bernsteingelbe, zähe, elastische Masse, welche unter 0° spröde und zerreiblich wird. Es löst sich nur in Spuren in heissem Alkohol, leicht jedoch in Chloroform, Aether, Petroleumäther und Benzol.

Echicerin: $C^{30}H^{48}O^2$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen, sternförmig gruppirten, bei 157° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol von 80 Proc. (1 : 1990 bei 15° C.) sind. Aether, Petroleumäther, Chloroform und Benzol lösen es sehr leicht. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Echitin: $C^{32}H^{52}O^2$, bildet zarte, weisse, bei 170° C. schmelzende Blättchen. An Alkohol von 80 Proc. bedarf es bei 15° C. 1430 Thle. zur Lösung. In Aether und Petroleumäther ist es schwerer löslich als das Echicerin. Seine Lösungen sind rechtsdrehend.

Echiteïn: $C^{42}H^{70}O^2$, scheidet sich aus starkem, heissem Alkohol in leichten, weissen, bei 190° C. schmelzenden Nadeln ab. Bei 15° C. löst es sich in 960 Thln. Alkohol von 80 Proc. Aether und Chloroform lösen es leicht auf, schwieriger Petroleumäther. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts.

Echiretin: $C^{35}H^{56}O^2$, ist eine amorphe, gelbliche, zerreibliche, bei 52° C. schmelzende Masse, welche leicht in Aether, Petroleumäther, Chloroform und heissem Alkohol löslich ist.

Betulin: $C^{36}H^{60}O^3$ (Betulacampher), findet sich besonders in der äusseren hellen Korkschicht der Birkenrinde (10 bis 12 Proc.). Zu seiner Darstellung erschöpft man die zuvor mit Wasser extrahirte und wieder getrocknete Rinde mit kochendem Alkohol, versetzt die siedend heiss colirten Auszüge mit alkoholischer Bleizuckerlösung, erhitzt von Neuem zum Kochen und filtrirt den Niederschlag heiss ab. Entbleit man alsdann das heisse Filtrat mittelst Ammoniumcarbonat, so erstarrt die abermals filtrirte Flüssigkeit bei genügender Concentration zu einem Krystallbrei von Betulin. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol ist letzteres leicht zu reinigen. Das Betulin bildet farblose, verfilzte, geruch- und geschmacklose, bei 250° C. schmelzende Nadeln, welche bei stärkerem Erhitzen nach Juchten riechende Dämpfe ausstossen. Durch Erhitzen auf 120 bis 130° C. geht das Betulin in ein Anhydrid: $C^{36}H^{58}O^2$, über. In Wasser ist es unlöslich; zur Lösung erfordert es 148,5 Thle. kalten und 23,4 Thle. siedenden Alkohols von 98 Proc., 250,5 Thle. kalten und 32,5 Thle. siedenden Aethers, 113 Thle. kalten und 20 Thle. siedenden Chloroforms. Auch in siedendem Benzol und Eisessig ist es löslich, nur wenig jedoch in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,51 specif. Gewicht geht das Betulin in die amorphe, vierbasische Betulinamarsäure: $C^{36}H^{52}O^{16}$, durch Einwirkung von Chromsäure in die amorphe, dreibasische Betulinsäure: $C^{36}H^{54}O^6$, über.

Die Betuloresinsäure: $C^{36}H^{66}O^5$, welche als weisses Mehl die jungen Schösslinge der Birken und die obere Seite der jungen Birkenblätter bedeckt, ist wenig bekannt.

Podocarpinsäure: $C^{17}H^{22}O^3$, bildet den Hauptbestandtheil des Harzes, welches sich in alten Stämmen von *Podocarpus cupressina* als krystallinische Masse ausscheidet. Durch Lösen des Harzes in starkem Alkohol und Vermischen der Lösung mit Wasser scheidet sich die Podocarpinsäure in feinen, weissen Nadeln aus. Die Säure ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure. Salpetersäure führt sie in eine krystallisirbare Mono- und Dinitroverbindung: $C^{17}H^{21}(NO^2)O^3$ und $C^{17}H^{20}(NO^2)^2O^3$, concentrirte Schwefelsäure in eine Monosulfosäure: $C^{17}H^{21}(SO^3H)O^3$, über. Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Podocarpinsäure werden gebildet: Parakresol: C^7H^8O

(s. S. 927), Carpen: C^9H^{14} (Siedep. 155 bis 157° C.), Hydrocarpol: $C^{16}H^{20}O$ (Siedep. 220 bis 230° C.), und Methanthrol: $C^{15}H^{12}O$, ein phenolartiger, vielleicht vom Methylanthracen: $C^{15}H^{12}$, sich ableitender Körper.

Pyrethrosin: $C^{34}H^{44}O^{10}$ (?), scheidet sich aus dem Aetherextract der Blüthen von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Insectenpulver), nachdem dasselbe zum dünnen Syrup eingedampft ist, allmälig in Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol resultirt dasselbe in farblosen, bitter schmeckenden, langgestreckten rhombischen Octaëdern, die bei 188 bis 189° C. schmelzen. Das Pyrethrosin ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether und Petroleumäther, leicht löslich in Chloroform und in heissem Alkohol. Beim Erwärmen mit Salzsäure von 25 Proc. färbt sich das Pyrethrosin roth bis rothviolett, ebenso nimmt die Flüssigkeit eine violette Farbe an. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung ein gelber, flockiger, Fehling'sche Kupferlösung reducirender Körper ab. Das Pyrethrosin scheint nicht giftig zu sein.

Die insectentödtende Wirkung des Insectenpulvers scheint dem ätherischen Oel desselben zuzukommen. Ueber die flüchtige, krystallisirbare Chrysanthemumsäure und die nicht flüchtige, giftige Pyrethrotoxinsäure ist bisher nichts Näheres bekannt.

Anemonin: $C^{10}H^8O^4$, Anemonencampher, Pulsatillencampher, scheint nicht fertig gebildet vorzukommen, sondern neben Isoanemonsäure: $C^{10}H^{10}O^5$, und anderen Körpern erst aus einem flüchtigen, scharfen, in seiner Zusammensetzung nicht näher bekannten Körper, dem eigentlichen Anemonencampher, zu entstehen, welcher bei der Destillation verschiedener frischer Ranunculusarten mit Wasserdämpfen resultirt. In Folge dieses Zersetzungsprocesses verlieren die Anemonen und Ranunkeln auch beim Trocknen ihre Schärfe. Wird das frische Kraut von *Anemone Pulsatilla*, *A. pratensis*, *A. nemorosa*, *Ranunculus flammula*, *R. bulbosus*, *R. sceleratus*, *R. acer*, *R. reptans*, *Clematis angustifolia* und *Cl. integrifolia* mit Wasser destillirt, das Destillat mit Aether geschüttelt und der Aether verdunstet, so verbleibt ein goldgelbes, neutral reagirendes Oel — Anemonöl —, von scharfem, die Augen heftig reizendem Geruch und brennendem Geschmack. Auf die Haut gebracht, erzeugt es Blasen. Durch Lösen mit Chloroform kann nach Beckurts das Anemonenöl in einen festen, sehr harte, rhombische, über 300° C. sich zersetzende Krystalle bildenden Körper, den eigentlichen Anemonencampher, übergeführt werden. Letzterer besitzt die gleiche physiologische Wirkung wie das Anemonenöl. Bei längerer Aufbewahrung erstarrt das Anemonöl, indem sich gleichzeitig Isoanemonsäure und Anemonin, erstere als weisses Pulver, letzteres in Krystallen, abscheiden. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man das durch Cohobiren (s. S. 1079) concentrirte wässerige Destillat jener Pflanzen oder den eigentlichen Anemonencampher wochenlang sich selbst überlässt. Beide Verbindungen können leicht durch Alkohol, in welchem nur das Anemonin, nicht dagegen die Isoanemonsäure löslich ist, getrennt werden.

Das Anemonin: $C^{10}H^8O^4$, bildet farblose, geruchlose, glänzende, rhombische Krystalle von neutraler Reaction. Anfangs ist es geschmacklos, allmälig ruft es jedoch ein brennendes Gefühl hervor und übt ferner eine toxische Wirkung aus. In kaltem und heissem Wasser, sowie in Aether ist es wenig löslich; auch von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst, reichliche Mengen aber von siedendem Alkohol und von Chloroform. Das Anemonin verflüchtigt sich beim Sieden mit Wasser; wird es für sich erhitzt, so schmilzt es bei 152° C. und entwickelt stechend riechende Dämpfe. Brom führt das Anemonin in

Chloroformlösung in Tetrabromanemonin: $C^{10}H^8Br^4O^4$, über, welches aus Benzol in Octaëdern krystallisirt. Durch Zink und Salzsäure wird letztere Verbindung in Hydroanemonin verwandelt. Grosse, bei 78° C. schmelzende Tafeln (aus Ligroïn). Concentrirte Schwefelsäure löst das Anemonin ohne Färbung und anfänglich auch ohne Zersetzung auf. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder beim Kochen mit wässerigen, ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden wird es unter Wasseraufnahme in amorphe, in Wasser leicht lösliche Anemoninsäure: $C^{10}H^{12}O^6$, übergeführt. Durch dreistündiges Erhitzen des Anemonins mit Essigsäureanhydrid auf 100° wird Isoanemonin: $C^{10}H^8O^4$, ein gelblichweisses, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, gebildet. Phenylhydrazin und Hydroxylamin treten mit Anemonin in Reaction. Silbernitrat, Platinchlorid-, Goldchloridlösung, sowie Fehling'sche Kupferlösung werden durch Anemonin in der Wärme reducirt. Beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser liefert das Anemonin anemonsaures Blei: $C^{10}H^8PbO^5$, welches in weissen Nadeln krystallisirt.

Die Isoanemonsäure: $C^{10}H^{10}O^5$, ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, nicht giftiges Pulver von saurer Reaction, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist. In Ammoniak, wässerigen, ätzenden Alkalien, Baryt- und Kalkwasser löst sie sich mit gelber Farbe unter Bildung salzartiger Verbindungen.

Anemonsäure: $C^{10}H^{10}O^5$, findet sich neben Anemoninsäure: $C^{10}H^{12}O^6$, in den syrupartigen Mutterlaugen von der Reinigung des Rohanemonins. Sie entsteht beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd und Wasser (s. oben). Die Anemonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, bei 210° C. schmelzenden Nadeln.

Elaterin: $C^{20}H^{28}O^5$ (Elaterinsäureanhydrid), ist der wirksame Bestandtheil des Elateriums, des eingetrockneten Safts der Früchte von *Ecballium Elaterium*. Es wird dargestellt durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen, durch Schütteln mit Petroleumäther von Harz befreiten Lösung des Elateriums, oder durch Umkrystallisiren des in Wasser unlöslichen Theils des Elateriums aus siedendem Alkohol. Das Elaterin krystallisirt in farblosen, geruchlosen, glänzenden Tafeln oder Prismen, welche bei 200° C. schmelzen. Es besitzt einen scharfen, sehr bitteren Geschmack und übt drastische, stark purgirende Wirkungen auf den Organismus aus. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in kaltem und in heissem Alkohol (1 : 15, bezüglich 1 : 2), schwer löslich in Aether (1 : 290). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Froehde'sches Reagens wird durch Elaterin zunächst grün, dann braun, Vanadinschwefelsäure dagegen blau gefärbt.

Das in dem Elaterium neben Elaterin und Harz enthaltene glycosidartige Elateropikrin ist kaum bekannt. Das Gleiche gilt von den übrigen Bestandtheilen, welche nach Walz in *Ecballium Elaterium* enthalten sein sollen, dem Prophetin, dem Ecballin oder der Elaterinsäure, dem Elaterid und dem Hydroelaterin.

Antiarin: $C^{14}H^{20}O^5 + 2H^2O$, bildet den giftigen Bestandtheil des zur Darstellung von Pfeilgift benutzten Milchsafts des javanischen Giftbaums, *Antiaris toxicaria*. Zur Gewinnung desselben extrahirt man den nach dem Verdunsten des Milchsafts verbleibenden Rückstand zunächst zur Entfernung von Wachs, Harz etc. mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol. Der Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszugs wird alsdann in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig ausgefällt und das durch Schwefelwasserstoff entbleite

Filtrat zur Krystallisation verdunstet (Ausbeute 4 Proc. des eingetrockneten Safts). Das Antiarin bildet farblose, geruchlose, glänzende, neutral reagirende, bei 220,6° C. schmelzende Blättchen von grosser Giftigkeit. Es löst sich bei 22,5° C. in 254 Thln. Wasser, 70 Thln. Alkohol und 2792 Thln. Aether. An kochendem Wasser erfordert es 27,4 Thle. zur Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Zersetzung mit gelbbrauner Farbe. Nach den Angaben von de Vry und Ludwig, sowie nach Wefers Betting ist das Antiarin ein Glycosid, da es durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren in Zucker und ein sich ausscheidendes gelbes Harz gespalten wird. In dem Benzolauszug des eingetrockneten Milchsafts von *Antiaris toxicaria* ist ein zweiter, durch Gerbsäure fällbarer, krystallisirbarer, bis jetzt jedoch nicht näher studirter Körper, das Antiaretin (Opaïn), sowie ein amorpher, durch Gerbsäure nicht abscheidbarer Körper, das Toxicarin, enthalten.

Ein dem Antiarin nahestehender Stoff scheint in der Rinde von *Streblus asper* enthalten zu sein.

Asclepion: $C^{20}H^{34}O^{3}$, findet sich in dem Milchsaft der *Asclepias syriaca*; nach dem Coaguliren des Eiweisses durch Erwärmen kann es demselben durch Extrahiren mit Aether entzogen werden. Es bildet weisse, geruch- und geschmacklose, blumenkohlartige, bei 104° C. schmelzende Massen, welche unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether sind. Das Asclepin (Asclepiadin, Cynanchin), der brechenerregend und purgirend wirkende Bitterstoff der Wurzel von *Cynanchum Vincetoxicum* ist nur in Gestalt einer gelblichen, amorphen, bitter schmeckenden, hygroskopischen Masse bekannt, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist.

Das Cynanchol: $C^{15}H^{24}O$, welches dem Milchsaft von *Cynanchum acutum* durch heissen Alkohol entzogen wird, bildet kleine, weisse, stark abfärbende, sternförmig gruppirte, bei 135 bis 145° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol sind. Nach Hesse ist das Cynanchol nur ein Gemisch von Echitin und Echicerin (s. S. 1517 u. f.). In Beziehung zu dem Cynanchol scheint das in den Früchten von *Morrenia Brachystephana* vorkommende, bei 168° C. schmelzende Morrenol zu stehen.

Bestandtheile der Wurzel von *Aristolochia argentina* sind nach O. Hesse: Aristolochin, Aristinsäure, Aristidinsäure, Aristolsäure, Aristolin und Palmitinsäure-Phytosterin: $C^{26}H^{43}(C^{16}H^{31}O)O$. Zur Darstellung dieser Verbindungen erschöpft man die zerkleinerte Wurzel zunächst mit Aether (A) und hierauf mit Alkohol. Letzterer Auszug dient, nach dem Abdestilliren des Alkohols, zur Darstellung des Aristolochins, ersterer (A) zur Gewinnung der übrigen Bestandtheile. Zur Gewinnung des Aristolochins versetzt man das mit Alkohol bereitete Extract mit Soda im Ueberschuss und schüttelt die Mischung mit Aether aus. Letzterer giebt alsdann an Weinsäurelösung das Aristolochin, ein bisher nicht näher untersuchtes Alkaloid, ab. Concentrirte Schwefelsäure löst das Aristolochin mit dunkelgrüner, bei Gegenwart einer Spur Eisenchlorid mit blaugrüner Farbe.

Zur Isolirung der übrigen Aristolochiabestandtheile leitet man in den ätherischen Auszug (A) ammoniakhaltige Luft ein, bis keine Vermehrung des hierdurch erzeugten rothbraunen Niederschlags (N) mehr stattfindet. Das Filtrat hiervon schüttelt man hierauf mit einer Säure aus, um das Ammoniak zu entfernen, lässt es alsdann verdunsten und sammelt die beim starken Abkühlen des Verdunstungsrückstandes ausgeschiedenen krystallinischen Massen von Palmitinsäure-Phytosterin. Letzteres bildet kleine, bei 82° C.

schmelzende, weisse Schuppen. Die Mutterlauge hiervon enthält das in Petroleumäther schwer lösliche, in kleinen, weissen, bei 265° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Aristolin: $C^{16}H^{28}O^{3}$.

Wird der Niederschlag (N) in heissem Eisessig gelöst, so scheidet sich beim Erkalten die Aristinsäure aus, während die nur in geringer Menge vorhandenen Säuren, die Aristidinsäure und die Aristolsäure, in der Mutterlauge verbleiben. Die Aristinsäure: $C^{18}H^{13}NO^{7}$, bildet kleine, grünlichgelbe, bei 275° C. schmelzende Blättchen, die in heissem Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst sie allmälig mit grüner Farbe. Die Aristidinsäure: $C^{17}H^{10}(CH^{3})NO^{7}$, welche etwas leichter löslich ist als die Aristinsäure, bildet grünlichgelbe, gegen 260° C. schmelzende Nadeln. Die Aristolsäure: $C^{15}H^{13}NO^{7}$, ist in heissem Alkohol leicht löslich; sie krystallisirt in orangerothen, zwischen 260 und 270° C. schmelzenden Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst Aristidinsäure und Aristolsäure bei gelindem Erwärmen ebenfalls mit dunkelgrüner Farbe.

In naher Beziehung zu obigen Verbindungen scheint das von J. Pohl aus den Samen von *Aristolochia Clematitis* und aus den Wurzeln von *A. rotunda* und *A. longa* isolirte Aristolochin: $C^{32}H^{22}NO^{13}$ oder $C^{17}H^{11}NO^{7}$ (Aristolochiasäure) zu stehen. Letzteres krystallisirt aus Aether in kleinen, gelben Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls mit grüner Farbe lösen.

Die von Walz, Chevallier, Frickhinger und Anderen aus der Wurzel von *Aristolochia Clematitis* und *A. Serpentaria* isolirten Verbindungen, Aristochinsäure: $C^{11}H^{16}O^{3}$, Clematitin: $C^{9}H^{10}O^{6}$, Serpentarin, Aristolochiagelb etc., sind bisher wenig charakterisirt.

Das ätherische Oel der Wurzel von *Aristolochia reticulata* soll ein bei 157° C. siedendes Terpen, eine bei 211° C. siedende Verbindung $C^{15}H^{26}O^{2}$ und eine bei 240° C. siedende Verbindung $C^{18}H^{30}O$ enthalten. Auch in der Wurzel von *Aristolochia Serpentaria* soll ein Stearopten $C^{10}H^{18}O$ vorkommen, welches aus verdünntem Alkohol in hexagonalen, bei 196 bis 198° C. schmelzenden, sublimirbaren Tafeln krystallisirt.

Die Plumierasäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, welche als Calciumsalz in dem Milchsaft von *Plumiera acutifolia* enthalten ist, bildet kleine, weisse, bei 139° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Beim stärkeren Erhitzen entwickelt sie Dämpfe eines schwer flüchtigen, zimmtölartig riechenden Oels. Sie ist eine einbasische und vieratomige Säure.

Die Rinde von *Plumiera acutifolia* soll nach Boorsma einen krystallisirbaren, in Wasser löslichen Bitterstoff, Plumierid: $C^{30}H^{40}O^{18} + H^{2}O$, enthalten; E. Merck ertheilt dem bei 157 bis 158° C. schmelzenden Plumierid die Formel $C^{57}H^{72}O^{33} + H^{2}O$. *Plumiera lancifolia* soll ein krystallinisches Alkaloid, Agoniadin; *Plumiera drastica* ein energisches Purgans enthalten.

Chebulinsäure: $C^{28}H^{24}O^{19} + H^{2}O$, ist eine der Gallussäure und der Gallusgerbsäure nahestehende, in den Myrobalanen, den Steinfrüchten von *Terminalia chebula*, neben Ellagsäure und Ellagengerbsäure (s. S. 1019) vorkommende einbasische Säure (3,5 Proc.). Zur Darstellung derselben werden die gepulverten Myrobalanen mit der dreifachen Menge Alkohol erschöpft, der Alkohol von den filtrirten Auszügen abdestillirt und der Rückstand in dünner Schicht durch Trocknen von Alkohol vollständig befreit. Hierauf ist derselbe in der sechs- bis achtfachen Menge heissen Wassers zu lösen, die Lösung mit etwas Kochsalz zu versetzen und nach dem Filtriren mit Essigäther wiederholt aus-

zuschütteln. Der Essigäther ist alsdann abzudestilliren, der Destillationsrückstand in Wasser zu lösen und diese Lösung, nachdem sie durch Ausschütteln mit Aether von Gallussäure befreit ist, der Krystallisation zu überlassen. Die Chebulinsäure bildet farblose, süss schmeckende, rhombische Krystalle, die sich bei 18° C. in 1480 Thln. Wasser, 110 Thln. Aether, 26 Thln. Essigäther und in 5 Thln. Alkohol von 50 Proc. lösen. Diese Lösungen sind rechtsdrehend. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine schwarzbraune, Ammoniumvanadat eine olivengrüne, Barytwasser eine malachitgrüne Färbung hervor. Leim- und Alkaloidlösungen werden durch Chebulinsäure gefällt. Bei 200 bis 205° C. sintert sie, unter Zersetzung, zusammen. Durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr wird die Chebulinsäure in Gallussäure und eine Gerbsäure der Formel $C^{14}H^{10}O^{10}$ übergeführt. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Gallussäure. Phenylhydrazin liefert ein amorphes Phenylhydrazid.

Arnicin: $C^{20}H^{30}O^4$ (Walz), kommt neben Glycerinäthern der Laurinsäure und Palmitinsäure, sowie einem bei 60° C. schmelzenden Kohlenwasserstoff, C^nH^{2n+2}, in den Blüthen, weniger in der Wurzel der *Arnica montana* vor. Zur Darstellung desselben entfärbt man den weingeistigen Auszug der Arnicablüthen mit Thierkohle, verdunstet die Flüssigkeit und nimmt den Rückstand mit Aether auf. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Gemisch von Arnicin und Fett wird alsdann durch wiederholtes Behandeln mit verdünntem Alkohol getrennt. Das Arnicin bildet eine gelbe, amorphe, scharf schmeckende Masse, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Auch in wässerigen Aetzalkalien und in Ammoniak ist dasselbe löslich.

Nach B. Börner kommt dem Arnicin, welches zu 4 Proc. in den Arnicablüthen enthalten sein soll, die Formel $C^{12}H^{22}O^2$ zu; dasselbe soll sich aus Aceton als mikrokrystallinische, gelbe, bei 40° C. schmelzende und bei 83° C. siedende Masse abscheiden.

Tanacetin: $C^{11}H^{16}O^4$, der Bitterstoff der Blüthen von *Tanacetum vulgare*, wird aus letzteren ähnlich wie das Digitalin von Homolle (siehe S. 1499) gewonnen. Es bildet nach Leroy gelblichweisse, geruchlose Warzen, nach Leppig eine amorphe, braune, hygroskopische, stark bitter schmeckende Masse, welche beim Erhitzen einen angenehmen, blüthenartigen Geruch entwickelt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es allmälig mit blutrother Farbe. Die als Tanacetsäure bezeichnete Verbindung scheint kein chemisches Individuum zu sein.

Absynthiin: $C^{40}H^{56}O^8 + H^2O$ (Kromeyer) oder $C^{16}H^{20}O^4 + H^2O$ (Luck), wird aus dem kurz vor der Blüthe gesammelten Wermuth dargestellt, indem man das Kraut mit Wasser auskocht, den geklärten, etwas eingedampften Auszug mit concentrirtem Galläpfelaufguss versetzt, den entstehenden Niederschlag sammelt, mit Wasser wäscht und noch feucht mit geschlämmter Bleiglätte eintrocknet. Der zerriebene Rückstand wird alsdann mit Alkohol ausgekocht, von dem Auszug der Alkohol abdestillirt, der alkoholfreie Rückstand mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Beim Eindampfen des durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrats scheidet sich das Absynthiin in öligen, beim Erkalten erstarrenden Tropfen ab. Zur weiteren Reinigung kann dasselbe in verdünnt-alkoholischer Lösung durch Tannin nochmals als gerbsaures Absynthiin gefällt und dieses nach dem Auswaschen abermals mit Bleiglätte zersetzt werden. Das Absynthiin ist eine amorphe oder

undeutlich krystallinische, schwach gelbliche, neutral reagirende Masse von wermuthartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch von heissem Wasser wird es nur wenig gelöst; das nicht gelöste Absynthiin schmilzt in letzterem Fall zu einem durchsichtigen Oel zusammen. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 120 bis 125° C. Concentrirte Schwefelsäure löst das Absynthiin mit bräunlicher, bald grünlichblau werdender Farbe; fügt man der Lösung einige Tropfen Wasser zu, so nimmt die Mischung eine dunkelblaue Färbung an.

O. Senger isolirte das Absynthiin, indem er Wermuthkraut mit Aether extrahirte, diesen ätherischen Auszug mit Wasser ausschüttelte, die wässerige Lösung mit wenig frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd klärte und letztere dann von Neuem mit Aether ausschüttelte. Auf diese Weise resultirte eine amorphe, gelbliche, stark bitter schmeckende Masse der Formel $C^{15}H^{10}O^{4}$, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich war. Dieses Absynthiin erwies sich als ein Glycosid.

Cnicin: $C^{42}H^{56}O^{15}$ (Scribe), ist in den Blättern von *Cnicus benedictus* und von *Centaurea Calcitrapa* enthalten. Es wird aus der Abkochung jener Pflanzen durch Versetzen mit Bleiessig und Verdunsten des durch Schwefelwasserstoff entbleiten und durch Thierkohle entfärbten Filtrats gewonnen. Dasselbe bildet weisse, durchsichtige, seidenglänzende, geruchlose, stark bitter schmeckende Nadeln, welche wenig in Wasser und in Aether, reichlich in Alkohol löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother, concentrirte Salzsäure mit grüner Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von wenig Wasser eine violette Farbe an.

Erythrocentaurin: $C^{27}H^{24}O^{8}$ (Méhu), der Bitterstoff des Tausendgüldenkrauts, *Erythraea Centaurium*, und der *Erythraea chilensis*, wird dargestellt durch Ausziehen des Verdunstungsrückstandes der alkoholischen, aus dem blühenden Kraut bereiteten Tinctur mit Aether. Beim freiwilligen Verdunsten dieser ätherischen Lösung scheidet sich das Erythrocentaurin in Krystallen ab, die durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt werden. Das Erythrocentaurin scheidet sich in farblosen, geruchlosen, neutral reagirenden, bei 136° C. schmelzenden Krystallen ab, die sich im Sonnenlicht rosaroth bis lebhaft roth färben. Es erfordert zur Lösung 1630 Thle. kalten, 35 Thle. kochenden Wassers, 48 Thle. Alkohol von 86 Proc., 245 Thle. Aether und $13\frac{1}{2}$ Thle. Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf.

Nach K. Lendrich ist das Erythrocentaurin eine terpentinartige, dem Menyanthin (siehe dort) ähnliche Masse, welche den Charakter eines Glycosids trägt.

Physalin: $C^{14}H^{16}O^{5}$ (Dessaignes, Chautard), wird aus den Blättern der Judenkirsche, *Physalis Alkekengi*, dargestellt, indem man den concentrirten wässerigen Auszug derselben mit Chloroform ausschüttelt, den Verdunstungsrückstand der Chloroformlösung in heissem Alkohol löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann daraus das Physalin mit Wasser fällt. Dasselbe bildet ein weisses oder schwach gelbliches, amorphes, bei 180 bis 190° C. schmelzendes Pulver von bitterem Geschmack. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr löslich in heissem. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Aether schwer löslich.

Marubiin ist in den Stengeln und Blättern von *Marubium vulgare* enthalten. Zu seiner Darstellung versetzt man den concentrirten wässerigen Auszug des frischen Krauts mit gekörnter Knochenkohle und entzieht letzterer

das aufgenommene Marubiin durch kochenden Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der verbleibende Rückstand alsdann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Marubiin krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln oder in gypsartigen Zwillingskrystallen oder in sternförmig gruppirten, bei 160° C. schmelzenden Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen entwickelt es einen stechenden, senfölartigen Geruch und destillirt in öligen Tropfen über (Kromeyer).

Scoparin: $C^{21}H^{22}O^{10}$ (Stenhouse), $C^{20}H^{20}O^{10} + 4\frac{1}{2}H^2O$ oder $C^{19}H^{16}O^8(O.CH^3)OH + 4\frac{1}{2}H^2O$ (Goldschmiedt), welches neben Sparteïn (s. S. 1276) in *Spartium scoparium* enthalten ist, wird aus dem concentrirten wässerigen Auszug der Pflanze erhalten, indem man die nach 24 stündiger Ruhe gebildete Gallerte sammelt, mit wenig kaltem Wasser wäscht und in kochendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser auflöst. Die beim Erkalten der filtrirten Lösung abermals abgeschiedene Gallerte wird alsdann durch Waschen mit Wasser, Pressen, Trocknen und Lösen in kochendem Wasser gereinigt. Das so erhaltene Scoparin bildet nach dem Trocknen eine blassgelbe, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, amorphe Masse. Beim Fällen des Scoparins aus kalter ammoniakalischer Lösung durch Salzsäure oder beim langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung resultirt es bisweilen in gelben, nadelförmigen Krystallen. Es löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser und in Alkohol. Auch von Ammoniak und von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es sehr leicht, und zwar mit gelbgrüner Farbe gelöst. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure. Bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol geht das Scoparin zum Theil in eine sehr schwer lösliche, bei 235° C. schmelzende, polymere Modification über.

Urson: $C^{30}H^{48}O^3 + 2H^2O$ oder $C^{30}H^{47}O^2.OH + 2H^2O$, wird aus den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* durch Extrahiren mit einem gleichen Gewicht warmen Aethers, Waschen des aus diesem Auszug sich allmälig ausscheidenden Pulvers mit wenig kaltem Aether und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol gewonnen. Es bildet seidenglänzende, geruch- und geschmacklose, bei 265° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit orangegelber Farbe. Die erkaltete Lösung des Ursons in Essigsäureanhydrid nimmt auf Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung an, die alsbald in Violett und Blau übergeht. Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure oder bei der Destillation mit Zinkstaub geht das Urson in ein bei 256 bis 267° C. siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, über.

Vitin: $C^{20}H^{31}O.OH$, findet sich in dem wachsartigen Ueberzug der amerikanischen Weinbeeren. Zu dessen Darstellung extrahirt man die frischen, unversehrten Weinbeeren mit Chloroform, destillirt das Chloroform von den Auszügen ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und kocht das Ungelöste mit absolutem Alkohol aus. Nach dem Erkalten scheidet sich Pflanzenwachs als Gallerte ab, wogegen das Vitin in Lösung bleibt und beim Verdunsten derselben auskrystallisirt. Dasselbe bildet weisse, seidenglänzende, bei 250 bis 255° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol sind. Das Vitin zeigt ähnliche Reactionen, wie das Urson (s. oben).

Coriamyrtin: $C^{30}H^{36}O^{10}$, der Bitterstoff der Blätter und Früchte des Gerberstrauchs, von *Coriaria myrtifolia*, wird aus dem mit Bleiessig ausgefällten und durch Schwefelwasserstoff wieder entbleiten wässerigen Auszug der Pflanze

erhalten, indem man denselben zum Syrup eindampft, diesen mit Aether ausschüttelt und das nach dem Verdunsten zurückbleibende unreine Coriamyrtin durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol reinigt. Es bildet weisse, sehr bitter schmeckende, geruchlose, bei 220° C. schmelzende, monokline Prismen, welche bei 22° C. sich in 70 Thln. Wasser und in 50 Thln. Alkohol lösen. Auch in Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich.

Cubebin: $C^{10}H^{10}O^3$ oder $CH^2<^{O}_{O}>C^6H^3.C^3H^4.OH$, ist zu 2,5 Proc. neben ätherischem Oel (s. S. 1108), Cubebensäure und indifferentem Harz in den Früchten von *Cubeba officinalis* s. *Piper Cubeba* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahirt man die von ätherischem Oel befreiten Cubeben mit heissem Alkohol, befreit die Auszüge durch Destillation von Alkohol, wäscht das zurückbleibende Harz mit Wasser und löst es zur Abscheidung von Fett etc. in der dreifachen Menge verdünnten Alkohols (5 Thln. Alkohol von 90 Proc., 2 Thln. Wasser). Das nach dem Verdunsten letzterer Lösung zurückbleibende rothbraune Harz wird alsdann bei 50 bis 60° C. unter häufigem Umrühren mit der dreifachen Gewichtsmenge Kalilauge (1 : 4) digerirt und diese Operation so oft wiederholt, als noch Harz in Lösung geht. Das Cubebin verbleibt hierbei als eine blassgelbliche, durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol leicht zu reinigende Masse, während Cubebensäure und indifferentes Cubebenharz in Lösung gehen. Das Cubebin bildet weisse, geruchlose, bei 125 bis 126° C. schmelzende, nadelförmige Krystalle, die in alkoholischer Lösung bitter schmecken. In Wasser ist es kaum löslich; an Alkohol erfordert es bei 15° C. 75 Thle., an Aether 30 Thle. zur Lösung. Auch in Chloroform und in Eisessig ist dasselbe löslich. Die Lösung in Chloroform dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cubebin mit blutrother Farbe. Kochende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure, schmelzendes Aetzkali Essigsäure, Kohlensäure und Protocatechusäure. Durch Kaliumpermanganat wird das Cubebin in alkalischer Lösung zu Piperonylsäure (siehe S. 965) und Oxalsäure oxydirt. Benzoylchlorid führt das Cubebin in Benzoylcubebin: $C^{10}H^9O^3.C^7H^5O$, über; seidenglänzende, bei 147,5° C. schmelzende Krystalle.

Die Cubebensäure wird aus ihrer Lösung in Kalilauge (s. oben) durch Zusatz von Salzsäure im Verein mit indifferentem Cubebenharz abgeschieden. Um sie von letzterem zu trennen, digerirt man das Gemisch mit wässerigem Ammoniak, fällt die erzielte Lösung mit Chlorcalcium und zerlegt den gut ausgewaschenen Niederschlag von cubebensaurem Calcium durch Salzsäure. Die Cubebensäure bildet eine weissliche, amorphe, schwach sauer reagirende, harzartige Masse, welche bei 56° C. schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in Ammoniak und in ätzenden Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit carmoisinrother Farbe.

Anacardsäure: $C^{22}H^{32}O^3$, ist neben Cardol: $C^{21}H^{30}O^2$, in der braunen, öligen Substanz enthalten, welche sich zwischen den Lamellen der Acajounuss oder westindischen Elephantenlaus, der Frucht von *Anacardium occidentale*, befindet. Um dieselbe darzustellen, wird das von dem Kern getrennte Pericarpium mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die aus etwa 90 Proc. Anacardsäure und 10 Proc. Cardol bestehende Masse wird alsdann in der 15- bis 20fachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd so lange digerirt, bis alle Anacardsäure gefällt ist und die Lösung nicht mehr sauer reagirt.

Der Niederschlag von anacardsaurem Blei wird gesammelt, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen und hierauf unter Wasser mit Schwefelammonium zerlegt. Aus dem Filtrat scheidet sich die Anacardsäure auf Zusatz von Schwefelsäure als weiche, allmälig erstarrende Masse aus. Zu ihrer Reinigung wird sie alsdann in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf tropfenweise so viel Bleiessig zugefügt, als dadurch noch Farbstoff als dunkles Oel abgeschieden wird. Das Filtrat kocht man dann mit Baryumcarbonat, filtrirt die Mischung nach 12stündigem Stehen und fällt nach Zusatz von starkem Alkohol die Anacardsäure abermals mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat aus. Der Niederschlag ist alsdann zu sammeln, mit Alkohol zu waschen, mit alkoholischer Schwefelsäure zu zerlegen und aus dem durch Abdestilliren concentrirten Filtrat die Anacardsäure durch Wasser zu fällen. Die Anacardsäure bildet eine weisse, krystallinische, bei 20° C. schmelzende, geruchlose Masse, welche auf Papier Fettflecke macht. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Aether ist sie leicht, und zwar mit saurer Reaction, löslich. Ihre Salze sind amorph. Sie ist eine einbasische Säure.

Cardol: $C^{21}H^{30}O^2$ (nach Staedeler), $C^{32}H^{50}O^3$, H^2O (nach Spiegel und Dobrin), wird aus der anacardsäurefreien Flüssigkeit (s. oben) erhalten, indem man dieselbe mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und dann mit etwas Bleiacetat versetzt. Hierauf kocht man die Mischung auf, tröpfelt Bleiessig bis zur Entfärbung zu, trennt den abgeschiedenen klebrigen Niederschlag, entbleit die Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure, verdunstet das Filtrat und wäscht endlich das zurückbleibende Cardol mit Wasser. Das Cardol ist eine gelbliche, in dickeren Schichten röthlich erscheinende, ölige Flüssigkeit von 0,978 specif. Gewicht bei 23° C. Es besitzt neutrale Reaction und einen schwachen, namentlich beim Erwärmen hervortretenden, angenehmen Geruch. An der Luft nimmt es allmälig eine dunklere Färbung an. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Auf die Haut gebracht, verursacht es Blasen und Eiterung. Es lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen; angezündet, brennt es mit russender Flamme. Kalte, concentrirte Salpetersäure verwandelt das Cardol in ein ziegelrothes Pulver. Beim Kochen mit starker Salpetersäure resultirt ein in Wasser löslicher und ein in Wasser unlöslicher Theil; ersterer soll die zweibasische Cardolsäure: $C^{15}H^{28}O^7$, enthalten, aus letzterem soll durch weitere Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ in alkalischer Lösung die einbasische Cardensäure: $C^{18}H^{24}O^5$, entstehen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother, concentrirte Kalilauge mit gelber, an der Luft allmälig in Blutroth übergehender Farbe. Bei der Destillation mit Zinkstaub soll das Cardol einen, dem Styrol nahestehenden Kohlenwasserstoff, das Carden: C^8H^8, liefern.

Im Handel kommt ein *Cardol vesicans* und ein *Cardol pruriens* vor, welche beide Hautreiz hervorrufen, und zwar das erstere, aus den Früchten von *Anacardium occidentale* dargestellte, wesentlich intensiver als das letztere, aus den Früchten von *Semecarpus Anacardium*, den sogenannten ostindischen Elephantenläusen bereitete. Die käuflichen Cardole scheinen nicht die reine Verbindung, sondern nur ätherische Extracte der Anacardienfrüchte zu sein.

Hopfenbitter: $C^{29}H^{46}O^{10}$, findet sich in den Hopfenzapfen in einer Menge von 0,004 Proc., in den Hopfendrüsen, dem Lupulin, in einer Menge von 0,11 Proc. Ausser jenem Bitterstoff enthält der Hopfen noch Hopfenharz: $C^{10}H^{14}O^3 + H^2O$, ätherisches Oel (s. S. 1142), Hopfengerbsäure (s. S. 1216), Hopfenwachs (vorwiegend aus Palmitinsäure-Melissyläther bestehend), geringe Mengen Cholin (s. S. 668), sowie anderer, nicht näher bekannter Stoffe

(vergl. S. 1301). Zur Darstellung des Hopfenbitters wird das Lupulin mit Sand gemischt und mit kaltem Wasser erschöpft. Die Auszüge werden alsdann so lange mit Thierkohle digerirt, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, die Thierkohle wird hierauf mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol von den filtrirten Auszügen abdestillirt, der Rückstand zur Abscheidung des Harzes in Wasser gelöst und die filtrirte wässerige Lösung zur Aufnahme des Bitterstoffs wiederholt mit Aether geschüttelt. Durch Verdunsten des Aethers verbleibt das Hopfenbitter als eine hellgelbe, amorphe, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche Masse von intensiv bitterem Geschmack. Die wässerige Lösung desselben wird von Aetzalkalien intensiv gelb gefärbt, von Gerbsäure, neutralem und basischem Bleiacetat aber nicht gefällt. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Lupuliretin: $C^{10}H^{16}O^4$, und Lupulinsäure: $C^{48}H^{82}O^{19}$:

$$2\,C^{29}H^{46}O^{10} + 3\,H^2O = C^{10}H^{16}O^4 + C^{48}H^{82}O^{19}.$$

Das Lupuliretin ist ein braunes, aromatisch riechendes, amorphes Harz, welches vielleicht in naher Beziehung zu dem Hopfenharz: $C^{10}H^{14}O^3 + H^2O$, und zu dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Hopfenöls: $C^{10}H^{18}O$, steht.

Die Lupulinsäure, welche bis jetzt nur wenig studirt ist, liefert ein krystallisirendes Baryumsalz. Die durch Ausschütteln mit Aether von Hopfenbitter befreite wässerige Flüssigkeit enthält noch einen amorphen, harzartigen Körper der Formel $C^{10}H^{18}O^6$.

Nach Lermer krystallisirt das Hopfenbitter in stark glasglänzenden, spröden, rhombischen Säulen: $C^{16}H^{26}O^4$, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. Die alkoholische Lösung besitzt saure Reaction und einen rein bitteren Geschmack.

Laricin: $C^7H^{24}O^2$ (?), ist nach Martius der wirksame Bestandtheil des Lärchenschwamms; dasselbe bildet ein weisses, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Nach anderen Angaben enthält der Lärchenschwamm mehrere bitterschmeckende Harze, aus deren Gemengen sich die früher als Laricin, Agaricin, Agaricusharz (Agaricoresin) bezeichneten Stoffe zusammensetzen. Ueber die Agaricinsäure: $C^{14}H^{27}(OH)(CO.OH)^2 + H^2O$, siehe S. 500.

Nach J. Schmieder werden dem Lärchenschwamm durch Petroleumäther entzogen: ein Weichharz: $C^{15}H^{20}O^4$, in sehr geringer Menge, sowie 4 bis 6 Proc. einer fettartigen Substanz. Letztere enthält Agaricol: $C^{10}H^{16}O$ (Schmelzp. 223° C.), Phytosterin (s. S. 643), feste Kohlenwasserstoffe: $C^{22}H^{46}$ und $C^{29}H^{54}$, Cetylalkohol: $C^{16}H^{33}.OH$, einen flüssigen, aromatischen Alkohol: $C^9H^{18}O$, eine Fettsäure: $C^{14}H^{24}O^2$, und Ricinölsäure: $C^{18}H^{34}O^3$. In den alkoholischen Auszug des Lärchenschwamms geht alsdann, ausser Harzen (α-, β-, γ-, δ-Harz), Agaricinsäure (s. S. 500).

Larixinsäure: $C^{10}H^{10}O^5$ (Laricin), findet sich in der Rinde der kleineren Zweige 20 bis 30 Jahre alter Bäume von *Larix europaea*. Zu ihrer Darstellung extrahirt man die Rinde mit Wasser von 80° C., verdampft den Auszug zur Syrupconsistenz und unterwirft diesen der Destillation. Beim freiwilligen Verdunsten des Destillats scheidet sich die Larixinsäure aus, die alsdann durch Sublimation gereinigt wird. Sie bildet der Benzoësäure ähnliche, campher- und naphtalinartig riechende, schwach bitter schmeckende Krystalle, welche bei 153° C. schmelzen, aber schon bei 93° C. zu sublimiren beginnen. Sie löst sich in 88 Thln. Wasser von 60° C. zu einer sauer reagirenden Flüssig-

keit. Von kochendem Wasser, sowie von Alkohol wird die Larixinsäure leicht gelöst, wenig dagegen von Aether. Eisenoxydsalze färben die Lösung derselben purpurroth.

Polyporsäure: $C^9H^7O^2$, ist zu 43,5 Proc. in *Polyporus purpurescens*, einem auf abgestorbenen Eichbäumen wachsenden Pilze enthalten. Sie wird erhalten durch Ausziehen der Pilze mit Ammoniak und Fällen der erzielten Lösung mit Salzsäure. Sie bildet ein gelbbraunes, bei 300° C. schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform ist. Aus kochendem Alkohol scheidet sie sich in schellackfarbenen, rhombischen Täfelchen ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie Benzol.

Embeliasäure: $C^9H^{14}O^2$, bildet den wirksamen Bestandtheil der Früchte von *Embelia Ribes*. Zur Darstellung dieser als Bandwurmmittel angewendeten Säure werden die getrockneten Früchte mit Chloroform extrahirt, der Auszug mit Salzsäure und dann mit Natronlauge ausgeschüttelt. Aus letzterer Lösung wird die Säure hierauf durch Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Embeliasäure bildet goldglänzende, bei 140° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sind. In Natronlauge löst sie sich mit violettrother Farbe. In verdünnt-alkoholischer Lösung bewirkt Eisenchlorid eine braunrothe, Chlorzink eine violette, Bleiacetat eine schmutziggrüne, Silbernitrat eine röthlichbraune Fällung. Das in rothen Nadeln krystallisirende Ammoniumsalz, *Ammonium embelicum*, resultirt beim freiwilligen Verdunstenlassen einer mit starkem Ammoniak übersättigten alkoholischen Lösung der Embeliasäure.

Eriodyctionsäure: $C^{14}H^{18}O^5$ (Dibutyrylphloroglucin?), ist in den Stengeln von *Eriodyction glutinosum* enthalten (2,4 Proc.). Sie wird aus dem alkoholischen Auszug der Pflanze durch kochendes Wasser gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Sie bildet gelbe, mattglänzende, bei 87° C. schmelzende, hygroskopische Blättchen von säuerlich süssem Geschmack. An der Luft färbt sich die Säure roth. Zinnchlorür entfärbt die gelbe, alkoholische Lösung unter Bildung von Hydrophloroglucin. Anilin liefert mit Eriodyctionsäure in alkoholischer Lösung eine smaragdgrüne Verbindung, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Die Eriodyctionsäure ist arzneilich zur Verdeckung des Chiningeschmacks empfohlen worden.

Olivil: $C^{14}H^{18}O^5 + H^2O$, findet sich im Gummiharz des Olivenbaums. Zur Darstellung erschöpft man dasselbe mit Aether und entzieht dem Rückstand das Olivil durch siedenden Alkohol. Das Olivil krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei, aus Wasser mit 1 Mol. H^2O aus. Es schmilzt bei 118 bis 120° C. Es löst sich in Wasser und in Alkohol, weniger in Aether. In Alkalien ist es leicht löslich. In alkalischer Lösung wird es durch Kaliumpermanganat zu Vanillin oxydirt.

Piscidin: $C^{29}H^{24}O^8$, kommt in der Rinde von *Piscidia Erythrina* vor. Zur Darstellung desselben wird das Fluidextract der Rinde mit etwas Kalkbrei vermischt, das Gemisch eine halbe Stunde an einem warmen Ort stehen gelassen, dann filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Das Filtrat wird hierauf bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, wodurch sich nach zwei bis drei Tagen das Piscidin krystallinisch abscheidet und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Kleine, fast farblose, bei 192° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol,

Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether sind. Concentrirte Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es ohne Zersetzung auf; Wasser scheidet es aus der Lösung wieder aus.

Capsaïcin: $C^9H^{14}O^2$ (?), der vermeintliche wirksame Bestandtheil des spanischen Pfeffers, der Früchte von *Capsicum annuum*, wird nach Tresh erhalten, indem man gepulverten spanischen Pfeffer mit Aether extrahirt, den Aetherauszug zum Extract verdunstet, dieses in heisser alkoholischer Kalilauge löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Chlorbaryum ausfällt, den entstandenen Niederschlag auswäscht, trocknet, mit Aether extrahirt und diesen Auszug verdunstet. Aus der zurückbleibenden, öligen Masse, dem sogenannten Capsicol (siehe unten), kann das Capsaïcin isolirt werden, indem man dasselbe in verdünnter Kalilauge löst, diese Lösung mit Chlorammonium versetzt, den hierdurch entstandenen Niederschlag sammelt, ihn abermals in Kalilauge löst und die Lösung mit Chlorammonium bei 50° C. behandelt. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle sind zur weiteren Reinigung nöthigenfalls noch einmal der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Das Capsaïcin bildet farblose, bei 59° C. schmelzende, stark brennend schmeckende Krystalle, welche bei vorsichtigem Erhitzen sich unzersetzt, unter Verbreitung von niesenerregenden Dämpfen verflüchtigen. In geringer Menge verflüchtigt es sich schon mit den Wasserdämpfen. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig auf, etwas mehr in heissem Wasser. In Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich. Chlorbaryum und Chlorcalcium verursachen in der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung Niederschläge, die in Aether löslich sind.

Th. Pabst beschreibt das Capsaïcin als einen rothen, amorphen, halbflüssigen Körper, der sich in seinem Verhalten gegen Alkalien etc. als eine amorphe Säure charakterisirt, die mit einem rothen, dem Carotin (siehe dort) ähnlichen Farbstoff innig gemischt ist. Gemischt mit diesem scharf schmeckenden Bestandtheil kommen in den Capsicumfrüchten freie Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure vor.

Als Capsicin (?) wird häufig eine weiche, gelb- oder rothbraune Masse von heftig brennendem Geschmack bezeichnet, welche beim Behandeln des weingeistigen Extracts des spanischen Pfeffers mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung resultirt. Das sogenannte Capsicin, welches offenbar kein einheitlicher Körper ist, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Terpentinöl und Kalilauge. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt es Dämpfe, die heftig zum Niesen und Husten reizen.

Als Capsicol wird ein in den Früchten von *Capsicum annuum* enthaltener öliger, rothbrauner, stark reizend wirkender Körper bezeichnet, der ebenso wenig wie das Capsicin ein chemisches Individuum ist.

Cantharidin: $C^{10}H^{12}O^4$ (Cantharidencamphor), ist der wirksame, blasenziehende Bestandtheil der spanischen Fliegen, *Lytta vesicatoria* (0,3 bis 0,4 Proc.). Auch in *Lytta vittata*, *Mylabris Cichorii* (0,9 bis 1,3 Proc.), *M. bifasciata* (1,1 Proc. enthaltend), *Meloë majalis* und anderen Meloëarten, sowie in Macrobalis-, Cantharis-, Pyrota-, Epicauda- und Tergroderaarten ist dasselbe enthalten. Zur Darstellung des Cantharidins erschöpft man gepulverte Canthariden im Verdrängungsapparat durch Aether, Essigäther oder Chloroform, befreit die Auszüge durch Destillation von dem Lösungsmittel und entfettet den Rückstand durch Behandeln mit kaltem Petroleumäther. Das entfettete Rohcantharidin wird hierauf mit Kalilauge im geringen Ueberschuss eingetrocknet, der aus cantharidensaurem Kalium bestehende Rückstand mit Chloroform gewaschen, das Salz alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Gemisch von

Neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren Auszugs scheidet sich das Cantharidin in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder aus Essigäther weiter zu reinigen sind.

Nach E. Dieterich kann das Cantharidin auch sehr vortheilhaft in folgender Weise dargestellt werden: 1000 g gröblich gepulverter Canthariden werden unter Zusatz von 50 g Kalihydrat mit 6000 g Wasser fünf Stunden lang digerirt, dann 15 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten colirt und ausgepresst. Der Pressrückstand wird alsdann unter Zusatz von 20 g Kalihydrat nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die filtrirten Auszüge werden hierauf auf drei Dialysatoren von 60 cm Durchmesser vertheilt und unter Ersatz des verdunstenden Wassers fünf bis sechs Tage der Dialyse überlassen. Die dialysirte, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure neutralisirt, mit etwas Holzkohlenpulver eingedampft, der trockne Rückstand zur Bindung von freier Schwefelsäure mit etwas Baryumcarbonat verrieben und mit Essigäther wiederholt ausgekocht. Der Essigäther wird schliesslich abdestillirt, der Rückstand mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und aus Essigäther umkrystallisirt. Ausbeute 2,8 g.

Das Cantharidin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 218° C. schmelzenden, rhombischen Blättchen von neutraler Reaction. Ueber 218° C. erhitzt, sublimirt es in feinen, weissen Nadeln. In Wasser ist es nahezu unlöslich (in kaltem Wasser 1 : 30 000, in siedendem Wasser 1 : 15 000, Säuren erhöhen die Löslichkeit), bei 18° C. lösen 100 Thle. Alkohol von 92 Proc. 0,03 Thle., Schwefelkohlenstoff 0,06 Thle., Aether 0,11 Thle., Chloroform 1,52 Thle. und Benzol 0,20 Thle. Cantharidin. Reichlichere Mengen werden von diesen Lösungsmitteln bei Siedehitze aufgenommen. Am besten wird es von Chloroform (1 : 65), Aceton (1 : 38) und Essigäther gelöst. Auch in fetten und in ätherischen Oelen ist das Cantharidin löslich. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge, sowie mit Ammoniak wird es allmälig gelöst unter Bildung der entsprechenden Salze der im freien Zustand nicht bekannten Cantharidinsäure: $C^{10}H^{16}O^{6}$. Wird die Lösung dieser Salze mit einer Säure versetzt, so scheidet sich nicht die freie Cantharidinsäure aus, sondern, unter Abspaltung von Wasser, deren Anhydrid, das Cantharidin. Das cantharidinsaure Kalium: $C^{10}H^{14}K^{2}O^{6} + 2H^{2}O$, und das cantharidinsaure Natrium: $C^{10}H^{14}Na^{2}O^{6} + 2H^{2}O$, sind krystallisirbar. Sie lösen sich in etwa 25 Thln. kalten Wassers zu alkalisch reagirenden, stark blasenziehenden Flüssigkeiten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cantharidin bei mässiger Wärme ohne Färbung und ohne Zersetzung auf; durch Zusatz von Wasser kann es daher aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden werden. Wird das Cantharidin (1 Thl.) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (4 Thln.) drei Stunden auf 100° C. erhitzt, so wird es in die damit isomere, in farblosen, bei 278° C. (corrig.) schmelzenden, nicht blasenziehend wirkenden Nadeln krystallisirende Cantharsäure: $C^{10}H^{12}O^{4}$, verwandelt. Letztere ist eine starke einbasische Säure, welche in 12 Thln. kochenden und 120 Thln. kalten Wassers löslich ist. Von Alkohol wird sie sehr leicht, von Aether nur schwierig gelöst. Acetylchlorid führt bei 135° C. die Cantharsäure in Isocantharidin: $C^{10}H^{12}O^{4}$, über, welches farblose, bei 75 bis 76° C. schmelzende Krystalle bildet, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Bei dreistündigem Kochen mit Wasser verwandelt sich das Isocantharidin in die zweibasische, bei 153° C. schmelzende Isocantharidinsäure: $C^{10}H^{14}O^{5}$. Wird ein Gemisch aus Cantharsäure und Aetzkalk auf 400° C. erhitzt, so resultirt flüssiges, bei 134 bis 135° C. siedendes Cantharen: $C^{8}H^{12}$ (Dihydroorthoxylol); gleichzeitig werden geringe Mengen von Xylol und Xylylsäure gebildet. Durch Erhitzen mit über-

schüssigem Phosphorpentasulfid geht das Cantharidin in Orthoxylol: $C^6H^4(CH^3)^2$ (s. S. 883), über.

Cantharidin, Cantharidinsäure und Cantharsäure gehen mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin Verbindungen ein. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140° C. geht das Cantharidin in Cantharidinimid: $C^{10}H^{12}O^3 . NH$, über; monokline, bei 200 bis 201° schmelzende Krystalle, die sich in kochendem Wasser und in Alkohol leicht lösen.

Zum Nachweis des Cantharidins verdampft man nach Dragendorff die zerkleinerten Untersuchungsobjecte, falls dieselben viel Wasser enthalten sollten, zur Trockne, kocht den Rückstand mit Alkohol, der mit Schwefelsäure stark angesäuert ist, wiederholt aus, filtrirt die Auszüge und befreit sie durch Destillation von Alkohol, nachdem zuvor etwa $1/_5$ Vol. Wasser zugesetzt ist. Der erkaltete Destillationsrückstand ist alsdann wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, die gemischten Chloroformauszüge durch Waschen mit Wasser von freier Säure zu befreien, das Chloroform alsdann abzudestilliren und der Rückstand, falls er an sich kein Fett enthält, mit einigen Tropfen Mandelöl aufzunehmen. Letztere Masse ist alsdann, in Ermangelung charakteristischer qualitativer Reactionen, durch Application auf den Oberarm auf ihre blasenziehende Wirkung zu prüfen; 0,00014 g Cantharidin rufen noch Blasen hervor. Behufs Nachweis von Cantharidin im Blut, Gehirn, in der Lunge, Leber und anderen proteïnstoffreichen Substanzen ist das Untersuchungsobject zunächst mit verdünnter Kalilauge (1 Thl. KOH, 12 bis 15 Thle. Wasser) bis zur vollständigen Gleichartigkeit zu kochen, dann mit Schwefelsäure stark anzusäuern und wie oben erörtert zu behandeln.

Die Brauchbarkeit von Canthacidenöl, Cantharidenpflaster und Canthariden-tinctur ergiebt sich unmittelbar durch die Farbe, den Geruch und vor Allem durch die stark blasenziehende Wirkung. Um darin das Cantharidin quantitativ zu bestimmen, würde dasselbe daraus nach einer der im Vorstehenden beschriebenen Darstellungsweisen zu isoliren und zu wägen sein.

Cicutoxin, das giftige Princip der Wurzel von *Cicuta virosa*, ist in letzterer zu 0,2 Proc. (in frischer Wurzel), zu 3,5 Proc. (in getrockneter Wurzel) enthalten. Zu dessen Darstellung behandelt man das mit Aether bereitete Extract mit Alkohol von 70 Proc., lässt diese Lösung mehrere Tage lang in der Kälte stehen und schüttelt dieselbe hierauf, nach dem Filtriren, so lange mit Petroleumäther aus, bis sich letzterer nicht mehr färbt. Alsdann verdunstet man die ausgeschüttelte Flüssigkeit im Vacuum, löst den Rückstand in Aether oder Chloroform und fällt aus diesen Lösungen das Cicutoxin mit Petroleumäther aus. Das Cicutoxin bildet nach R. Böhm eine zähflüssige, amorphe, sauer reagirende, schwach riechende, widrig schmeckende Masse, die sich in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie ziemlich reichlich auch in heissem Wasser auflöst, dagegen in Petroleumäther unlöslich ist.

Dem Cicutoxin scheint das Oenanthotoxin der Wurzel von *Oenanthe crocata* nahe zu stehen.

Zur Gruppe der sogenannten Bitterstoffe zählen vorläufig auch die nachstehenden, bis jetzt nur sehr wenig charakterisirten Verbindungen: Der Abietit: $C^6H^8O^3$, ein mannitähnlicher Bestandtheil der Weisstanne; das extractartige, stickstoffhaltige Achilleïn und die Achilleasäure (Aconitsäure?) der *Achillea Millefolium*; das in Nadeln krystallisirende Adansonin der Rinde von *Adansonia digitata*; das Alkornin der Rinde von *Alchornea latifolia*; das Andirin des Holzes von *Andira anthelmintica*; das amorphe Antirrhin (Antirracrin) des *Antirrhinum majus*; die valeriansäureähnliche Antirrhinsäure der *Digitalis*

purpurea, *D. grandiflora*, *Linaria vulgaris*, *Antirrhinum Cymbalaria* etc.; das amorphe Aporetin, Erythroretin und Phaeoretin der Rhabarberwurzel; das amorphe Avornin der Rinde von *Rhamnus frangula*; das krystallisirbare Baphiin: $C^{24}H^{20}O^{8}$, des Holzes von *Baphia nitida*; das in röthlichen Blättchen krystallisirende Becuibin des Saftes der frischen Rinde von *Myristica Bicuhiba*; das krystallinische Bergenin: $C^{6}H^{8}O^{4}$, der Saxifragaarten; das krystallisirbare, bei 215° C. schmelzende Brucamarin der Früchte von *Brucea sumatra*; das harzartige Caïlcedrin der Rinde von *Swietenia senegalensis*; die extractartige Calcitrapasäure der *Centaurea Calcitrapa*; das amorphe Calendulin der Blüthen von *Calendula officinalis*; das amorphe Californin der *China californica*; das Canellin der Rinde von *Canella alba*; das firnissartige Carapin der Rinde von *Carapa guianensis*; das Cassin der Rinde von *Cassia fistula*; das krystallisirbare Ceratophyllin (Schmelzp. 147° C.) und Physodin: $C^{10}H^{10}O^{7}$ (?), der *Parmelia ceratophylla*; das in Nadeln krystallisirende Cerin: $C^{20}H^{32}O$ (Schmelzp. 250°), und die Phellonsäure: $C^{22}H^{42}O^{3}$, des Korkes von *Quercus suber*; das nadelförmige Ceroxylin: $C^{20}H^{32}O$, des Harzes von *Ceroxylon Andicola*; das gelbe, nadelförmige, bei 114° C. schmelzende, sublimirbare Chimaphyllin: $C^{24}H^{21}O^{4}$ (?), der getrockneten Blätter von *Pyrola* oder *Chimaphylla umbellata*; das Characin und Palmellin der Landalgen; das krystallisirbare und sublimirbare Coccognin: $C^{20}H^{22}O^{8}$, der Samen von *Daphne Mezereum*; das harzartige Copalchin der Rinde von *Croton Pseudochina*; das in Nadeln krystallisirende Cornin der Wurzelrinde von *Cornus florida*; das amorphe Corticin der Rinde von *Populus tremula*; das krystallinische Crataegin der Rinde von *Crataegus oxyacantha*; das krystallisirbare Crepin der blühenden *Crepis foetida*; das krystallinische, bei 243° C. schmelzende Diosmin der Blätter von *Diosma crenata*; das warzenförmige Erucin der Samen von *Sinapis alba*; das Esenbeckin und andere Bitterstoffe der Rinde von *Esenbeckia febrifuga*; das Evonymin der Samen von *Evonymus europaeus*; das amorphe Feuillin der Samen *Feuilla cordifolia*; das saponinähnliche Ficarin der Knollen und Blätter von *Ficaria ranunculoïdes*; das gelbe, krystallisirbare Gardenin: $C^{14}H^{12}O^{6}$ (Schmelzp. 163 bis 164° C.) des Dakamaligummi; das amorphe Geraniin der Wurzeln verschiedener Geraniumarten; das amorphe Geumbitter, Geïn, der Wurzel von *Geum urbanum*; das krystallisirbare Glycyphyllin: $C^{13}H^{14}O^{6} + 3H^{2}O$, der Blätter von *Smilax glycyphylla*; das amorphe Gingerol: $(C^{5}H^{8}O)^{n}$, des Ingwers; das Granatin der Schalen der Granatfrüchte und der Granatwurzelrinde; das amorphe Guacin der Blätter von *Micania Guaco*; die krystallinische Hederinsäure: $C^{15}H^{26}O^{4}$ (?), der Samen von *Hedera helix*; das nadelförmige Heraclin: $C^{32}H^{22}O^{10}$ (Schmelzp. 185° C.), der Samen von *Heracleum giganteum*; das krystallinische Hurin des Milchsaftes von *Hura crepitans*; das amorphe, stark giftige Hyaenanchin der Fruchtschalen von *Hyaenanche globosa*; das amorphe Hyoscipicrin, Hyoscerin, und Hyoscyresin der Samen von *Hyoscyamus niger*; das krystallinische Ilixanthin: $C^{17}H^{22}O^{11}$, das Ilicin und die Ilexsäure der Blätter von *Ilex aquifolium*; das terpentinartige Ivaïn und das amorphe, stickstoffhaltige Moschatin der *Achillea moschata*; das krystallisirbare Karakin (Schmelzp. 90° C.) der Beeren von *Corynocarpus laevigata*; das amorphe Juniperin der Beeren von *Juniperus communis*; das amorphe Lathyrin der Samen von *Lathyrus angustifolius*; das nadelförmige Ligustron der Rinde von *Ligustrum vulgare*; das Linarin, Linaracrin, Linaresin und Linarosmin der *Linaria vulgaris*; das krystallisirbare Linin der Blüthen von *Linum catharticum*; das krystallisirbare Liriodendrin der Wurzelrinde von *Liriodendron tulipifera*; das amorphe Loliin der Samen von *Lolium temulentum*;

das amorphe Lycopin der Blätter von *Lycopus europaeus*; das Lycopodienbitter, das Lycoresin: $C^9H^{16}O$, und das Lycostearon: $C^{15}H^{20}O^3$, des *Lycopodium Chamaecyparissus*; das nadelförmige Makrocarpin und Thalictrin der Wurzel von *Thalictrum macrocarpum*; das seidenglänzende, nadelförmige Masopin: $C^{22}H^{18}O$, eines in Mexico Dschilte genannten Harzes; das extractförmige Maticin der Maticoblätter; das amorphe Mudarin der Wurzelrinde von *Colotropis Mudarii*; das rhombisch-prismatische, bei 115° C. schmelzende Myroxocarpin: $C^{24}H^{34}O^3$, des weissen Perubalsams; das amorphe Narcitin der Zwiebeln von *Narcissus Pseudonarcissus*; die nadelförmige Nartheciumsäure und das warzenförmige Narthecin des Krauts von *Narthecium ossifragum*; das krystallisirbare Nicotianin des Tabaks; das amorphe Nigellin der Samen von *Nigella sativa*; das Ophioxylin, welches neben einem durch Salpetersäure blutroth gefärbt werdenden Alkaloid in der Rinde von *Rauwolfia serpentina* vorkommt, scheint identisch mit dem Plumbagin (s. S. 1513) zu sein; der Otabit: $C^{24}H^{26}O^5$, des Otabafetts (von *Myristica Otaba*), in glasglänzenden, bei 133° C. schmelzenden Prismen krytallisirend; das halbflüssige Paradol: $C^9H^{14}O^2$, der Paradieskörner; das amorphe Panaquilon: $C^{20}H^{42}O^{15}$, der Ginsengwurzel, von *Panax quinquefolius*; die nadelförmige Phycinsäure und der süss schmeckende, krystallisirbare Phycit: $C^{12}H^{30}O^{12}$, der Alge *Protococcus vulgaris*; die gummiartige Phytolaccinsäure der Beeren von *Phytolacca Kaempheri*; das octaëdrische Pikrolichenin: $C^{12}H^{20}O^6$, aus *Variolaria amara*; das amorphe Pinicorretin: $C^{24}H^{38}O^5$, der Rinde von *Pinus silvestris*; der flüchtige, bei 49° C. schmelzende Primulacampher: $C^{11}H^{12}O^5$, Primulin, der Wurzel von *Primula veris*; das krystallisirbare Quercetagetin: $C^{27}H^{22}O^{13} + 4H^2O$, der Blüthen verschiedener Tagetesarten, besonders von *Tagetes patula*; das krystallinische Quercin (Eichenbitter) der Eichenrinde; das amorphe Rhamnocarthin der Beeren von *Rhamnus carthartica*; das harzartige Rhinacanthin der Wurzel von *Rhinacanthus communis*; das haarförmige Roccellinin der *Roccella tinctoria*; das krystallisirbare Rumicin der Wurzel von *Rumex obtusifolius*; das federartige Samaderin der Rinde und Früchte von *Samadera indica*; das krystallisirbare Stramonin der Samen von *Datura Stramonium*; das krystallinische Scrophularin, das stearoptenartige Scrophularosmin und das amorphe Scrophularacrin des Krauts von *Scrophularia nodosa* und *S. aquatica*; das in gelben, bei 199° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Scutellarin: $C^{10}H^{18}O^3$, der *Scutellaria lanceolaria*, welches eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Juglon (siehe S. 1049) zeigt; das amorphe Sennapikrin und Sennin der Sennesblätter; das krystallisirbare, giftige Shikimin und das durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Krystalle bildende Shikimipikrin: $C^7H^{10}O^3$ (?), der Samen von *Ilicium religiosum* (falscher Sternanis); das amorphe Scordeïn des Krauts von *Teucrium Scordium*; das amorphe, blau fluorescirende Spergulin: $(C^5H^7O^2)^n$, der Samen von *Spergula vulgaris*; das nadelförmige Spilanthin des Krauts von *Spilanthes oleracea*; das amorphe Sycoretin des Harzes von *Ficus rubiginosa*; der blätterige Tanghincamphor der Frucht von *Tanghinia madagascariensis*; das krystallinische Taraxacin und Taraxacerin des Milchsafts der Wurzel von *Taraxacum officinale*; die flüchtige Toxicodendronsäure der Blätter von *Rhus toxicodendron*; das amorphe Tulucunin: $C^{10}H^{14}O^4$, der Rinde von *Carapa Tulucuna*; das nadelförmige Variolarin der Flechte *Variolaria dealbata*; das in hexagonalen Prismen krystallisirende Waldivin: $C^{18}H^{24}O^{10} + 2^1/_2H^2O$, der Früchte von *Simalea waldivia*; das ölartige Vellarin der *Hydrocotyle asiatica*; das amorphe Viburnin der Rinde von *Viburnum opulus*; das amorphe Vincin der Blätter von *Vinca minor*; das klebrige Viscin

und **Viscikautschin** des *Viscum album*; das flüchtige, tafelförmige **Xanthoxylin**: $C^{20}H^{24}O^{8}$, der Früchte von *Xanthoxylum piperitum*; das nadelförmige **Xylosteïn** der Beeren von *Lonicera Xylosteum*.

P. Glycoside.

Glucoside, Saccharide.

Mit dem Namen „**Glycoside**" fasst man eine beträchtliche Zahl, besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender Stoffe zusammen, welche die Eigenschaft besitzen, durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von verdünnten Aetzalkalien, von geformten und ungeformten Fermenten, bisweilen sogar schon beim Erhitzen mit Wasser, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, durch **Hydrolyse**, in **Traubenzucker** (Glycose) oder eine dem Traubenzucker nahestehende Zuckerart und in ein oder mehrere andere einfacher oder complicirter zusammengesetzte Producte zu zerfallen, z. B.:

$$\underset{\text{Aesculin}}{C^{15}H^{16}O^{9}} + H^{2}O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Aesculetin.}}{C^{9}H^{6}O^{4}}$$

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + 2H^{2}O = \underset{\text{Traubenzucker}}{2C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Benzaldehyd-Cyanwasserstoff.}}{(C^{7}H^{6}O + HCN)}$$

Die grosse Mehrzahl der Glycoside enthält als Elementarbestandtheile nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nur wenige enthalten auch Stickstoff (Amygdalin, Solanin) und nur vereinzelte Schwefel (Myronsäure, Sinalbin). Ihrer chemischen Natur nach sind die Glycoside aufzufassen als ätherartige Verbindungen des Traubenzuckers oder der bei ihrer Spaltung auftretenden Zuckerart. Der Traubenzucker ist daher in denselben als solcher nicht präexistirend vorhanden, sondern wird erst bei der Spaltung durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet. Die bei der Zerlegung der Glycoside neben Glycose entstehenden Spaltungsproducte sind Hydroxylverbindungen (Phenole, Alkohole, Aldehyde, Säuren) der Fettkörpergruppe oder der Reihe der aromatischen Verbindungen. Die Constitution letzterer Producte ist bisher nur in verhältnissmässig wenigen Fällen vollständig klar gelegt, es ist daher auch die künstliche Darstellung von Glycosiden aus Glycose und den betreffenden weiteren Spaltungsproducten bis jetzt nur in vereinzelten Fällen (Methylarbutin, Helicin, siehe dort) gelungen. Als die einfachsten Vertreter der Gruppe der Glycoside sind das **Methyl-** und **Aethylglycosid** (siehe S. 826) anzusehen.

Zur **Darstellung der Glycoside** werden die wässerigen oder alkoholischen Auszüge der betreffenden Vegetabilien durch Zusatz von neutralem

Bleiacetat von Gerbstoffen, Pflanzensäuren etc. befreit und das Filtrat wird alsdann, nach Entfernung des Bleiüberschusses durch Schwefelwasserstoff, entweder direct zur Krystallisation eingedampft oder mit Alkohol versetzt oder endlich das Glycosid durch basisches Bleiacetat gefällt. Bisweilen genügt es auch, die betreffenden Pflanzentheile nur mit Wasser, Alkohol oder Aether zu extrahiren und diese Auszüge zur Krystallisation einzudampfen.

Die Glycoside sind feste, nicht flüchtige, meist krystallisirbare Verbindungen, welche gewöhnlich in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaction löslich sind. Gegen Agentien zeigen sie bisweilen ein sehr verschiedenes Verhalten. Obschon im Allgemeinen sich die Spaltung derselben in Glycose etc. mit grosser Leichtigkeit vollzieht, so sind doch einige Fälle bekannt (z. B. Saponin), wo verdünnte Schwefelsäure, selbst nach mehrtägigem Erwärmen, dieselbe nur in unvollständiger Weise bewirkt. Durch Erhitzen auf 200° C. und darüber werden viele Glycoside in ihre Componenten zerlegt, wobei jedoch nicht Glycose, sondern das Zersetzungsproduct derselben, Glycosan (siehe S. 825), gebildet wird. Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme von der Mehrzahl der Glycoside reducirt. Erwärmt man dieselben ferner mit verdünnter Gallenlösung und etwas concentrirter Schwefelsäure auf 70° C., so tritt bei den Glycose liefernden Glycosiden eine Rothfärbung ein (vergl. Gallensäuren).

In naher Beziehung zu den Glycosiden stehen die sogenannten Phloroglucide, Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Aetzalkalien gespalten werden in Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, und in einfachere Producte (z. B. Phloretin). Als Gummide (Carminsäure?), bezüglich Mannide (z. B. Chinovin) werden glycosidartige Verbindungen bezeichnet, die bei der Spaltung durch verdünnte Säuren etc. neben anderen Producten zunächst gummiartige, bezüglich mannitartige Stoffe liefern. Als Pentoside fasst man glycosidartige Verbindungen (z. B. Quercitrin, Hesperidin, Naringin) zusammen, die bei ihrer Spaltung eine Pentose, z. B. Isodulcit (s. S. 267), liefern.

Acorin, Kalmusbitterstoff. Die bisher über das Acorin vorliegenden Angaben sind sehr widersprechender Natur. Nach Thoms kommt dem Acorin die Formel $C^{36}H^{60}O^6$ zu; durch verdünnte Säuren, Alkalien und Fermente soll es in Glycose und ein Terpen: $C^{10}H^{16}$, gespalten werden:

$$C^{36}H^{60}O^6 = 3\,C^{10}H^{16} + C^6H^{12}O^6.$$

Das Acorin soll durch Sauerstoffaufnahme leicht in ein amorphes Harz, das Acoretin: $C^{36}H^{58}O^7$, verwandelt werden, welches durch Natriumamalgam wieder in Acorin übergeht. Nach Geuther ist das Acorin von Thoms ein Gemenge aus ätherischem Oel, einer amorphen Säure: $C^{11}H^{16}O^4$ oder $C^{11}H^{18}O^4$, und einem stickstoffhaltigen Bitterstoff: $C^{40}H^{67}NO^7$, der keinen Glycosidcharakter trägt.

Zur Darstellung des Acorins wird frische, ungeschälte Kalmuswurzel bei 20° C. zwei Tage lang mit der fünffachen Menge Wasser digerirt, diese Operation, nach dem Abpressen des Auszuges, wiederholt und die filtrirten Auszüge zwei Tage lang mit ausgewaschener, frisch geglühter Thierkohle digerirt. Nach der vollständigen Entbitterung wird die Kohle gesammelt, mit Wasser ausgewaschen,

getrocknet und mit Alkohol von 90 Proc. ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der harzige Rückstand mit Aether ausgezogen und die erzielte Lösung dann verdunstet. Auf diese Weise resultirt das Acorin als ein dicker, honiggelber, schwach aromatisch riechender und stark bitter schmeckender Balsam von neutraler Reaction (Thoms).

Das sogenannte Calamin der Kalmuswurzel ist identisch mit Cholin (s. S. 668).

Adonidin ist der dem Digitalin ähnlich wirkende Bestandtheil des Krauts von *Adonis vernalis* und vielleicht noch anderer, damit verwandter Adonisarten. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Pflanze mit Alkohol extrahirt, der Auszug mit Basisch-Bleiacetat gefällt, das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Natriumsulfat im geringen Ueberschuss entbleit, hierauf eingedampft und das Adonidin durch Gerbsäure und wenig Ammoniak abgeschieden. Das mit Wasser ausgewaschene Adonidintannat wird mit Zinkoxyd und Alkohol in der Wärme zerlegt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibende rohe Adonidin ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol zu reinigen. Das Adonidin bildet ein farb- und geruchloses, äusserst bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver, welches wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol ist. Seiner chemischen Natur nach ist das Adonidin ein Glycosid. Das käufliche Adonidin sintert schon bei 100° C. unter Braunfärbung zusammen; bei höherer Temperatur entwickelt es sauer reagirende Dämpfe. Die wässerige Lösung wird durch Gerbsäure und durch Bleiessig, nicht durch Bleiacetat gefällt.

Aus *Adonis amurensis* isolirte Tahara ein dem Adonidin ähnliches Glycosid, das Adonin: $C^{24}H^{40}O^{9}$.

Aesculin: $C^{15}H^{16}O^{9} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$ (Aesculinsäure, Bicolorin, Polychrom, Enallachrom, Schillerstoff), findet sich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* und in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* (s. S. 1468). Zur Darstellung desselben kocht man die im März gesammelte Kastanienrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiacetat, befreit die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Bleiüberschuss, dampft das abermals filtrirte Liquidum zum dünnen Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Der nach einigen Tagen gebildete Krystallbrei ist alsdann, nach dem Anrühren mit etwas kaltem Wasser, abzupressen und der Rückstand zunächst aus siedendem Alkohol und schliesslich aus kochendem Wasser umzukrystallisiren. Das Aesculin bildet weisse, strahlig gruppirte, atlasglänzende, geruchlose Nadeln von schwach bitterem Geschmack und von saurer Reaction. Bei 120 bis 130° C. verliert es sein Krystallwasser, um bei 160° C. zu schmelzen und bei 230° C. sich in Aesculetin und Glycosan zu spalten. Es löst sich in etwa 600 Thln. kalten und 12,5 Thln. siedenden Wassers, sowie in 100 Thln. kalten und 24 Thln. kochenden Alkohols. In Aether ist es wenig löslich. Die wässerige Lösung des Aesculins zeigt noch in sehr starker Verdünnung im auffallenden Licht eine stark blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet, durch Aetzalkalien aber wieder hervorgerufen wird. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt; Fehling'sche Kupferlösung wird nach längerem Kochen reducirt. Beim Schütteln mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak tief blutrothe Färbung annimmt (Sonnenschein). Löst man etwas Aesculin in etwa vier Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt nach und nach etwas Natriumhypochloritlösung zu, so tritt eine intensiv violette Färbung auf. Chlorwasser färbt die wässerige Aesculinlösung rosa. Brom führt das Aesculin in essigsaurer Lösung

in krystallisirbares, bei 194° C. schmelzendes Dibromäsculin: $C^{15}H^{14}Br^2O^9$, über. Natriumamalgam erzeugt amorphes, leicht lösliches Hydräsculin. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und Aesculetin: $C^9H^6O^4 + H^2O$:

$$C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^4.$$

Zur Reinigung löst man das Aesculetin in heissem Alkohol, fällt die Lösung mit Bleiacetat, wäscht das Aesculetinblei mit Alkohol und mit heissem Wasser, suspendirt es in siedendem Wasser, zerlegt es mit H^2S und filtrirt siedend heiss.

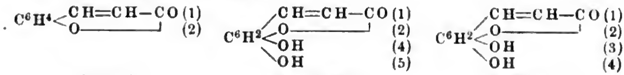
Das Aesculetin: $C^9H^6O^4 + H^2O$, welches in den Samen von *Euphorbia lathyris*, sowie in geringer Menge auch in der Kastanienrinde vorkommt, wird synthetisch, entsprechend dem Daphnetin (s. dort), durch Erhitzen von Oxyhydrochinon mit Aepfelsäure und Schwefelsäure erhalten. Es krystallisirt in feinen, glänzenden, bitter schmeckenden, oberhalb 270° C. schmelzenden Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether sind. In Aetzalkalien ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Seine wässerige Lösung fluorescirt nur sehr wenig; Eisenchlorid färbt dieselbe grün. In der Wärme reducirt es Fehling'sche Kupferlösung und Silberlösung. Salpetersäure führt es in Oxalsäure, kochendes Barytwasser in Aesculetinsäure: $C^9H^8O^5 + 2H^2O$, kochende Kalilauge in krystallinische Aescioxalsäure: $C^7H^6O^4$, Natriumamalgam (in einer Kohlensäureatmosphäre) in amorphes Aescorcin: $C^9H^8O^4$, siedende Alkalidisulfitlösung in Paraäsculetin: $C^9H^6O^4 + 2\frac{1}{2}H^2O$, über. Letzteres bildet undeutliche, stark reducirend wirkende Krystalle, die leicht löslich in Wasser sind. Ammoniak löst es mit rother, allmälig in Blau übergehender Farbe.

Das Aescorcin: $C^9H^8O^4$, ist ein weisser, pulveriger, in neutralen und sauren Flüssigkeiten kaum, in Alkalien dagegen leicht mit grüner, an der Luft in Roth übergehender Farbe löslicher Körper. In Berührung mit Ammoniak geht das Aescorcin rasch in rothes Aescorceïn: $C^9H^7NO^5$ (?) über.

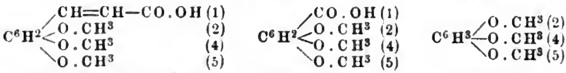
Wird Aesculetin (1 Mol.) mit Jodmethyl (2 Mol.), festem Kalihydrat (2 Mol.) und etwas Methylalkohol am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht, der Methylalkohol abdestillirt und das Reactionsproduct mit Wasser und Salzsäure versetzt, so scheidet sich α-Methyläsculetin: $C^9H^5O^3(O.CH^3)$, aus, während Dimethyläsculetin: $C^9H^4O^2(O.CH^3)^2$, in den Mutterlaugen verbleibt und auf Zusatz von Ammoniak gewonnen werden kann. α-Methyläsculetin bildet glänzende, bei 184° C. schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aetzalkalien sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dimethyläsculetin bildet, aus Wasser krystallisirt, glänzende, bei 144° C. schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kalten, verdünnten Aetzalkalien sind. Wird Dimethyläsculetin (1 Mol.) mit Aetznatron (2 Mol.), Jodmethyl (2 Mol.) und Methylalkohol drei Stunden lang auf 100° C. erhitzt, so entsteht der Methyläther der Trimethyläsculetinsäure, aus dem sich die Trimethyläsculetinsäure: $C^9H^5(CH^3)^3O^5$, leicht durch Verseifung mit Kalihydrat erhalten lässt. Letztere bildet nadelförmige, bei 168° C. schmelzende Krystalle, die schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser sind. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die Trimethyläsculetinsäure in Trimethoxybenzoësäure: $C^6H^2(O.CH^3)^3—CO.OH$, über, die durch Erhitzen mit Aetzkalk in Trimethyl-Oxyhydrochinon: $C^6H^3(O.CH^3)^3$, verwandelt wird.

α-Aethyläsculetin: $C^9H^5(C^2H^5)O^4$, und Diäthyläsculetin: $C^9H^4(C^2H^5)^2O^4$, werden entsprechend den Methylverbindungen dargestellt. Glänzende Krystalle, die bei 143° C., bezüglich bei 109° C. schmelzen. Die alkoholischen Lösungen fluoresciren blau.

Das Aesculetin ist ebenso wie das damit isomere Daphnetin (s. dort) als ein Dioxycumarin aufzufassen:



Cumarin — Aesculetin — Daphnetin



Trimethyläsculetinsäure — Trimethoxybenzoësäure — Trimethyl-Oxyhydrochinon.

Methyläsculin: $C^{15}H^{15}(CH^3)O^9$ (?), scheint in der Wurzel von *Scopolia japonica*, *Sc. atropoïdes*, in dem Kraut, den Früchten und den Wurzeln von *Atropa Belladonna*, sowie in vielen anderen Solanaceen enthalten zu sein. Es bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich mässig in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol lösen. Es schmilzt bei 218° C. Durch verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker und in β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$, gespalten.

β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$, Scopoletin, Chrysatropasäure, Schillerstoff, findet sich, anscheinend als Spaltungsproduct des Methyläsculins, in der Wurzel von *Scopolia japonica*, *Sc. atropoïdes* und anderer Scopoliaarten, in allen Theilen der Belladonna, sowie in vielen anderen Solanaceen. Das β-Methyläsculetin bedingt die Fluorescenz der wässerigen und alkoholischen Auszüge obiger Pflanzen. Dasselbe bildet glänzende, blassgelbliche, bei 198 bis 199° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser und in Aether, etwas leichter in siedendem Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Chloroform löslich sind. Die wässerige und die alkoholische Lösung zeigen, namentlich auf Zusatz von wenig Alkali, eine schön blaue Fluorescenz. Alkalische Kupfer- und Silberlösung werden durch β-Methyläsculetin in der Wärme stark reducirt. Goldchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine kobaltblaue Färbung hervor; allmälig tritt Reduction ein. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schön grün, Kaliumpermanganat dunkelgrün; auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure geht letztere Färbung in Indigblau über. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das β-Methyläsculin in Aesculin und CH^3J über.

Aesculetinhydrat: $4C^9H^6O^4 + H^2O$, ist ebenfalls in geringer Menge in der Kastanienrinde enthalten. Es bildet kleine, weisse, sublimirbare, bei 250° C. schmelzende Körner.

Das Argyrescin: $C^{27}H^{42}O^{12}$, und dessen Spaltungsproducte: das Argyrescetin: $C^{21}H^{30}O^6$, die Propäscinsäure: $C^{51}H^{82}O^{24}$, die Aescinsäure: $C^{24}H^{40}O^{12}$, und deren Spaltungsproducte: das Telaescin: $C^{18}H^{30}O^7$, und das Aescigenin: $C^{12}H^{20}O^2$, sowie das Aphrodaescin: $C^{52}H^{82}O^{23}$, glycosidartige Körper, welche sich nach Rochleder in den Kotyledonen der reifen Kastanien finden, sind bisher nur wenig charakterisirt. Das Gleiche gilt von der

Capsulaescinsäure: $C^{13}H^{12}O^{8}$, welche in den Fruchtschalen der Kastanie enthalten ist.

Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3H^{2}O$, kommt besonders in den bitteren Mandeln (2,5 bis 3,5 Proc.), sowie in den Kernen der Pfirsichen (2 bis 3 Proc.), Aprikosen, Pflaumen (1 Proc.), Kirschen (0,82 Proc.), Aepfel (0,6 Proc.), Birnen und der Lorbeerkirsche (*Prunus lauro-cerasus*) vor. Es findet sich ferner in den Fruchtbeeren, der Rinde, den Blüthen und Blättern von *Prunus Padus*, sowie in den jungen Trieben, Blättern, Blüthen etc. zahlreicher Pflanzen aus der Familie der Pomaceen, der Sorbusarten, der Amygdaleen und der strauchartigen Spiraeaceen. Aus manchen Pflanzentheilen konnte bisher das Amygdalin nicht im krystallisirten Zustand, sondern nur als eine amorphe, gummiartige Masse — amorphes Amygdalin, Laurocerasin (vergl. S. 687) — erhalten werden, so z. B. aus den Kernen von *Prunus avium*, den Blättern von *Prunus lauro-cerasus* und von *Gymnema latifolium* (einer indischen Asclepiadee), der Rinde von *Prunus Padus*, von *Prunus serotina*, von *Rhamnus Frangula*, von *Pygium parviflorum* und *P. latifolium* etc. Zur Darstellung des Amygdalins werden die von fettem Oel durch kaltes Auspressen möglichst befreiten bitteren Mandeln zweimal mit Alkohol von 95 Proc. ausgekocht, die Auszüge nach vollständiger Klärung filtrirt, durch Destillation von $^{5}/_{6}$ des Alkohols befreit und der Rückstand mit $^{1}/_{2}$ Vol. Aether gemischt. Das beim Stehen krystallinisch ausgeschiedene Amygdalin wird alsdann gesammelt, gepresst, mit Aether gewaschen und endlich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Amygdalin krystallisirt aus starkem Alkohol in wasserfreien, glänzenden, weissen Blättchen, aus wässeriger Lösung scheidet es sich in durchsichtigen, prismatischen, 3 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen ab. Die Krystalle sind geruchlos, schmecken schwach bitter und zeigen neutrale Reaction. Es löst sich in 12 Thln. kalten und in jeder Menge kochenden Wassers, sowie in 904 Thln. kalten und in 11 Thln. siedenden Alkohols von 95 Proc. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Bei 110 bis 120° C. wird es wasserfrei, bei 160° C. beginnt es sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung gegen 200° C. In Berührung mit Wasser und einer geringen Menge Emulsin oder beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff (s. S. 682). Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blass violettrother Farbe gelöst. Beim Erwärmen desselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und wird Ammoniak, Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Kaliumpermanganatlösung erzeugt Benzoësäure und Cyansäure. Dampft man das Amygdalin mit concentrirter Salzsäure im Wasserbad bis zum Syrup ein, so entzieht Aether dem durch Humuskörper schwarz gefärbten Rückstand Mandelsäure: $C^{8}H^{8}O^{3}$ (siehe S. 1006). Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird das Amygdalin unter Entwickelung von Ammoniak in die schwer krystallisirbare Amygdalinsäure: $C^{20}H^{28}O^{13}$, verwandelt:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^{2}O = NH^{3} + C^{20}H^{28}O^{13}.$$

Wird Amygdalin mit dem bei 35° C. bereiteten wässerigen Auszug getrockneter Brauereihefe 7 Tage lang auf 35° C. erwärmt, so spaltet sich 1 Mol. Traubenzucker daraus ab und resultirt das Amygdonitrilglycosid: $C^{6}H^{5}.CH{<}^{CN}_{O.C^{6}H^{11}O^{5}}$. Letzteres bildet feine, lange, bei 148° C. schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Die wässerige Lösung ist linksdrehend; dieselbe wirkt nicht reducirend auf

Fehling'sche Kupferlösung ein. Durch Emulsin wird das Amygdonitrilglycosid in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff und Traubenzucker gespalten.

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf wässerige Amygdalinlösung oder auf starkes Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser wird das Chlorhydrat des Phenyläthylamins: $C^6H^5.C^2H^4.NH^2$, HCl, gebildet, welches aus Alkohol in glänzenden, bei 217° C. schmelzenden Blättern krystallisirt. Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff unter den gleichen Bedingungen nur Methylamin und kein Phenyläthylamin bildet, so folgt hieraus, dass im normalen Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser kein Gemenge, sondern eine Verbindung von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff:

$$[C^7H^6O + HCN] \text{ oder } C^6H^5—CH<^{OH}_{CN},$$

enthalten ist. In dem frisch destillirten Bittermandelwasser scheint allerdings nur eine relativ geringe Menge dieser Verbindung vorhanden zu sein, wenigstens liefert Silbernitrat direct damit eine starke Fällung von Cyansilber. Indessen schon nach kurzer Zeit wird der anscheinend bei der Destillation in seine Componenten zerlegte Benzaldehyd-Cyanwasserstoff zum überwiegend grössten Theil regenerirt.

Apiin: $C^{27}H^{32}O^{16}$, ist im Petersiliensamen, in dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraut, sowie in geringerer Menge in den Blättern und Stengeln des Sellerie enthalten. Dasselbe wird gewonnen, indem man Petersilienkraut wiederholt mit Wasser auskocht, die Auszüge heiss colirt, die beim Erkalten sich abscheidende Gallerte sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und trocknet. Die trockne Masse wird hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die mit einander gemischten alkoholischen Lösungen werden mit viel Wasser versetzt, wodurch sich wieder eine Gallerte abscheidet. Letztere Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das von der Gallerte abfliessende Wasser farblos und die Gallerte selbst heller gefärbt erscheint. Hierauf wird die Gallerte in heissem Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung stark concentrirt und der Rückstand bis zum Erkalten beständig umgerührt. Die ausgeschiedenen Krystalle filtrirt man alsdann ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte beginnt, und wäscht sie mit heissem Wasser, welches die Gallerte leicht löst, nach. Das Apiin bildet feine, weisse, geruch- und geschmacklose, bei 228° C. schmelzende Nadeln, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. In Aether ist es unlöslich. Aus seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet es sich beim ruhigen Stehen als dicke Gallerte ab. Seine Lösungen sind stark rechtsdrehend. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Glycose und Apigenin: $C^{15}H^{10}O^5$, gespalten:

$$C^{27}H^{32}O^{16} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Apigenin bildet hellgelbe, bei 292 bis 295° C. unter theilweiser Zersetzung sublimirende Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Protocatechusäure, Para-Oxybenzoësäure und etwas Ameisensäure und Oxalsäure.

Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ (Petersiliencampher, s. S. 1122), welches in dem Samen der Petersilie neben Apiin und ätherischem Oel enthalten ist, wird aus denselben durch Extraction mit Alkohol, Abdestilliren des Alkohols von den erhaltenen Auszügen und Behandeln des Destillationsrückstands mit Aether

gewonnen. Hierbei bleibt das Apiin ungelöst zurück, während das Apiol in Lösung geht und beim freiwilligen Verdunsten sich in Krystallen ausscheidet. Das Apiol bildet lange, weisse, spröde Nadeln von schwachem Petersiliengeruch. Es schmilzt bei 30° C. und siedet gegen 300° C. Das geschmolzene Apiol bleibt lange Zeit flüssig. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Kaliumdichromat und Schwefelsäure führen das Apiol in Apiolaldehyd: $C^{10}H^{10}O^{5}$, über: farblose, bei 102° C. schmelzende, mit $NaHSO^{3}$ und mit Hydroxylamin verbindbare Nadeln. Durch Kaliumpermanganat wird das Apiol in Apiolsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, und in eine Verbindung $C^{12}H^{16}O^{6}$ übergeführt. Die Apiolsäure bildet farblose, bei 175° C. schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die bei fünfstündigem Erhitzen mit der 15 fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) auf 130 bis 140° C. in CO^{2} und Apion: $C^{9}H^{10}O^{4}$, gespalten werden. Letzteres bildet Nadeln, die bei 70° C. schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. In Wasser ist das Apion unlöslich. Die Verbindung $C^{12}H^{16}O^{6}$, welche neben Apiolsäure (s. oben) gebildet wird, krystallisirt in Blättchen, die schwer löslich in Aether, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. In Aetzalkalien ist dieselbe unlöslich. Schmelzp. 122° C.

Wird die Apiolsäure mit alkoholischer Kalilauge auf 180° C. erhitzt, so geht sie in das zweiatomige Phenol: $C^{6}H^{2}(O.CH^{3})^{2}(OH)^{2}$ über. Letzteres ist als der Dimethyläther eines vieratomigen Phenols, des Apianols: $C^{6}H^{2}(OH)^{4}$ (1 : 2 : 3 : 4), zu betrachten. Das Dimethylapianol schmilzt bei 105 bis 106° C. und siedet bei 298° C. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung desselben zunächst violettschwarz, dann braunschwarz.

Wird Apiol 10 bis 15 Stunden lang mit der zweifachen Menge KOH und der 10 fachen Menge Alkohol gekocht, so geht es in Isoapiol: $C^{12}H^{14}O^{4}$, über. Letzteres bildet quadratische Tafeln, die bei 55 bis 56° C. schmelzen. In Wasser ist das Isoapiol unlöslich, ebenso in Aetzalkalien; in Aether und heissem Alkohol ist es leicht löslich. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich ähnlich wie das Apiol. Natrium führt das Isoapiol in alkoholischer Lösung in Dihydroisoapiol: $C^{12}H^{16}O^{4}$, welches bei 35° C. schmilzt und bei 292° C. siedet, über. Dem Apiol und dem Isoapiol kommen die folgenden Constitutionsformeln zu:

$$C^{6}H\begin{cases}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH^{2}\\(O.CH^{3})^{2}\\CH^{2}{-}CH{=}CH^{2}\end{cases}\qquad\qquad C^{6}H\begin{cases}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH^{2}\\(O.CH^{3})^{2}\\CH{=}CH{-}CH^{3}\end{cases}$$

Apiol Isoapiol.

Arbutin: $C^{12}H^{16}O^{7} + \frac{1}{2}H^{2}O$, kommt neben Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^{3})O^{7}$, vielleicht auch damit verbunden, in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*), des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*), der *Chimophila maculata*, *Pyrola rotundifolia*, *P. chlorantha*, *P. elliptica* und vielleicht noch einiger anderer Ericaceen, sowie in den Blättern von *Vaccinium Vitis idaea* und *V. Myrtillus* (Vacciniin) vor. Zur Darstellung des Arbutins versetzt man die wässerige Abkochung der Bärentraubenblätter mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampft zur Krystallisation ein und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle. Das Arbutin bildet lange, weisse, glänzende, bei 168° C. schmelzende, bitter schmeckende Nadeln, die leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Behandeln mit Emulsin oder beim

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Hydrochinon: $C^6H^4(OH)^2$:

$$C^{12}H^{16}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)^2.$$

Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Chinon: $C^6H^4O^2$ (s. S. 942) und Ameisensäure.

Prüfung. Die Reinheit des zu arzneilichen Zwecken empfohlenen Arbutins ergiebt sich durch das Aeussere, die Flüchtigkeit und den Schmelzpunkt. Es sei klar und mit neutraler Reaction in Wasser löslich; es sei frei von Metallen (Blei).

Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, ist bisher nicht frei von Arbutin, dem es höchst ähnlich ist, erhalten. Durch Emulsin etc. wird es in Glycose und Methylhydrochinon: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OCH^3\end{cases}$, gespalten. Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Methylhydrochinonkalium: $C^6H^4\begin{cases}OK\\OCH^3\end{cases}$, und Acetochlorhydrose: $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^4$ (durch Einwirkung von Glycose auf Acetylchlorid erhalten), wird ein Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7 + \frac{1}{2}H^2O$, gebildet, welches in glänzenden, bei 168° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, deren Lösung durch Eisenchlorid nicht gebläut wird. Ein jenem Methylarbutin sehr ähnlicher, jedoch bei 175 bis 176° C. schmelzender Körper $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$ wird gebildet beim Erhitzen gleicher Molecüle Arbutin, CH^3J und KOH, gelöst in Methylalkohol, am Rückflusskühler.

Asebotoxin nennt Eykmann ein amorphes, giftiges Glycosid, welches sich in den Blättern von *Andromeda japonica* findet. Zur Gewinnung desselben wird das wässerige, eingeengte Extract mit Chloroform ausgeschüttelt und die erzielte Lösung mit Petroleumäther gefällt. Farblose, glasartige Masse, die mässig in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform löslich ist. Durch concentrirte Salzsäure wird das Asebotoxin blau, durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt.

Aus obigem, durch Chloroform erschöpftem Extract kann, nach Fällung mit Bleiacetat, durch Eindampfen des durch H^2S wieder entbleiten Filtrats ein zweites Glycosid, das Asebotin: $C^{24}H^{28}O^{12}$, isolirt werden. Letzteres bildet farblose, bei 147,5° C. schmelzende Nadeln, die leicht in heissem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether und in Chloroform löslich sind. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Traubenzucker und krystallisirbares Asebogenin: $C^{18}H^{18}O^7$.

Die als Aseboquercetin: $C^{24}H^{16}O^{11}$, Asebofuscin: $C^{18}H^{18}O^8$, und Asebopurpurin bezeichneten Substanzen der Blätter der *Andromeda japonica* sind bisher wenig bekannt.

Bryonin: $C^{48}H^{80}O^{19}$ (Walz), das Glycosid der Wurzel von *Bryonia alba*, wird erhalten, indem man den wässerigen Auszug des alkoholischen Extracts der trocknen Wurzel mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat, nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, mit Gerbsäure versetzt, aus dem hierdurch entstandenen Niederschlag die Gerbsäure durch Bleioxyd oder Zinkoxyd wieder abscheidet und das Filtrat verdampft. Nach Behandlung des Rückstands mit Aether wird derselbe mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdunstet. Zur weiteren Reinigung kann dieses Bryonin nochmals in wenig Alkohol gelöst und das Bryonin aus dieser Lösung alsdann mit Aether gefällt werden. Das Bryonin ist ein farbloser, zerreiblicher, amorpher, bitter schmeckender Körper, der leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bryonin mit schmutzig kirschrother, Vanadinschwefel-

säure mit violetter Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Angaben von Walz in Glycose und die amorphen Körper Bryoretin: $C^{21}H^{35}O^{7}$, und Hydrobryoretin: $C^{21}H^{37}O^{8}$:

$$C^{48}H^{80}O^{19} + 2H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{21}H^{35}O^{7} + C^{21}H^{37}O^{8}.$$

Nach Masson kommt dem Bryonin die Formel $C^{34}H^{50}O^{9}$ zu und zerfällt dasselbe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker und harzartiges Bryogenin: $C^{14}H^{20}O^{2}$:

$$C^{34}H^{50}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + 2C^{14}H^{20}O^{2}.$$

Als Bryoresin bezeichnet Masson ein amorphes, rothbraunes Harz, welches neben Bryonin in der Bryoniawurzel enthalten ist.

Caïncin: $C^{40}H^{64}O^{18}$ (Caïncasäure, Caïncabitter), findet sich in der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa.* Zur Darstellung desselben wird die Wurzelrinde mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat mit alkoholischer Bleizuckerlösung ausgefällt und aus der abermals filtrirten Flüssigkeit das Caïncin durch Zusatz von Bleiessig abgeschieden. Letzterer Niederschlag wird alsdann in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Caïncin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen, geruchlosen Nadeln von hintennach bitterem und kratzendem Geschmack. In Wasser (1:600) und in Aether ist es schwer löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol. Das Caïncin ist eine schwache Säure, deren Salze jedoch nicht krystallisirbar sind. Durch kochende, verdünnte Salzsäure wird es in Glycose und amorphe Chiococcasäure: $C^{28}H^{42}O^{7}$, gespalten, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure dagegen in Glycose und Caïncetin: $C^{22}H^{34}O^{3}$, welches sich in gallertartigen Massen abscheidet, zerlegt (Rochleder):

$$C^{40}H^{64}O^{18} + H^{2}O = 2C^{6}H^{12}O^{6} + C^{28}H^{42}O^{7},$$
$$C^{40}H^{64}O^{18} + 3H^{2}O = 3C^{6}H^{12}O^{6} + C^{22}H^{34}O^{3}.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt das Caïncetin in Buttersäure und amorphes Caïncigenin: $C^{14}H^{24}O^{2}$.

Die Cathartinsäure bildet, zum Theil an Calcium und Magnesium gebunden, den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter und wahrscheinlich auch der Faulbaumrinde, sowie auch der Blätter von *Albizzia Saponaria.* Zur Darstellung derselben vermischt man nach Dragendorff und Kubly den zum Syrup eingedampften wässerigen Auszug der Sennesblätter mit dem gleichen Volum Alkohol, filtrirt den ausgeschiedenen Schleim ab und fällt das Filtrat mit absolutem Alkohol vollständig aus. Der hierdurch entstandene schwarze, klebrige Niederschlag wird hierauf mit absolutem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Alkohol abermals ausgefällt und das ausgeschiedene Cathartinsäuresalz von Neuem in Wasser gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet man alsdann durch einige Tropfen Salzsäure die etwa noch vorhandenen Eiweisskörper ab und fällt dann nach deren Entfernung die Cathartinsäure durch weiteren Salzsäurezusatz aus. Die weitere Reinigung derselben wird durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether bewirkt. Die Cathartinsäure bildet eine amorphe, braune, nach dem Trocknen schwarze Masse, welche unlöslich in Wasser und in Aether, löslich in Alkohol und in wässerigen Aetzalkalien ist. Aus letzterer Lösung wird sie durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in alkoholischer Lösung in Zucker und amorphe Cathartogeninsäure übergeführt. Die Cathartinsäure wirkt stark purgirend.

Als Cephalanthin: $C^{22}H^{34}O^{6}$, bezeichnet C. Mohrberg ein giftiges Glycosid, welches neben krystallinischem Cephalin und Cephaletin, Körpern,

die in alkalischer Lösung stark fluoresciren, sowie Cephalanthusgerbsäure und Cephalanthussaponin in der Rinde von *Cephalanthus occidentalis*, einer nordamerikanischen Rubiacee enthalten ist. Zur Darstellung des Cephalantins extrahirt man die zerkleinerte Rinde zunächst mit kaltem Wasser und kocht sie dann mit verdünnter Kalkmilch aus. Den letzteren Auszug dampft man, nach dem Filtriren, auf ein mässiges Volum ein, leitet hierauf CO^2 durch die Flüssigkeit, filtrirt von Neuem und fällt dann das Cephalantin durch Salzsäure aus. Die weitere Reinigung geschieht durch Lösen dieses Niederschlags in Essigäther, Verdunsten dieser Lösung, Auflösen des Rückstands in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser. Das Cephalantin ist ein amorphes, weissliches Pulver, welches noch in einer Verdünnung von 1:15000 bitter schmeckt. Es ist in Wasser, Aether und Chloroform schwer löslich, in Alkohol, Essigäther und Natronlauge leicht löslich. Durch Kochen mit Säuren in alkoholischer Lösung zerfällt es in Traubenzucker und einen krystallinischen Körper, das Cephalantheïn: $C^{16}H^{18}O^3$. Mit Salzsäure eingedampft, nimmt das Cephalantin eine schön violette Farbe an.

Cerberin: $C^{27}H^{40}O^8$, ist ein giftiges, in den Samenkernen von *Cerbera Odollam* zu 0,08 bis 0,16 Proc. enthaltenes Glycosid. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten Kerne zunächst durch Auspressen von Fett und durch Auskochen mit Wasser von Extractivstoffen befreit, hierauf wiederholt mit Alkohol von 90 Proc. heiss extrahirt und die alkoholischen Auszüge durch Destillation von dem grössten Theil des Alkohols befreit. Die restirende Flüssigkeit wird alsdann, nach Entfernung des ausgeschiedenen Fetts, längere Zeit bei Seite gestellt. Das allmälig ausgeschiedene Rohcerberin wird hierauf mit Petroleumäther gewaschen und aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Das Cerberin bildet farblose, stark bitter schmeckende, kleine Krystalle, die bei 191 bis 192° C. schmelzen. Das Cerberin löst sich bei 20° C. in 5555 Thln. Wasser, 12,4 Thln. Alkohol von 90 Proc., 178 Thln. Aether und 8,8 Thln. Chloroform zu linksdrehenden Flüssigkeiten. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cerberin mit orangegelber, allmälig in Violett und schliesslich in Blau übergehender Farbe. Durch Kochen mit Schwefelsäure in einer Lösung in Alkohol von 70 Proc. wird es in Zucker und in gelbes, amorphes, bei 85,5° C. schmelzendes Cerberetin: $C^{19}H^{26}O^4$, gespalten. Letzteres ist in Wasser fast unlöslich.

α-Chinovin: $C^{30}H^{48}O^8$ nach Hlasiwetz, $C^{38}H^{62}O^{11}$ nach Liebermann, $C^{39}H^{64}O^{11}$ nach Oudemans (Chinovasäure, Chinovabitter), kommt vor in der Rinde der *China nova surinamensis* (*Buena magnifolia*), in den meisten echten Chinarinden, in allen Theilen der auf Java cultivirten *China Calisaya* (0,5 bis 2,5 Proc.) und wie es scheint auch in der Tormentillwurzel und in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga*. Um es zu gewinnen, zieht man die *China nova* zur Entfernung der Chinovagerbsäure (s. S. 1212) zunächst mit Wasser aus, kocht alsdann den Rückstand mit Kalkmilch aus, presst die Flüssigkeit ab und fällt daraus das Chinovin durch Salzsäure. Die ausgeschiedenen braunen Flocken sind hierauf nach dem Auswaschen in Ammoniak zu lösen, die Lösung ist durch Thierkohle zu entfärben und das Chinovin von Neuem durch Salzsäure zu fällen. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das Chinovin rein weiss erscheint. Das Chinovin bildet eine gummiartige Masse oder zerrieben ein weisses, intensiv bitter schmeckendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Seine Lösungen sind rechtsdrehend. Bei der Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung

zerfällt es in Chinovasäure und in Chinovazucker: $C^6H^{12}O^5$ (Chinovose), welcher sich jedoch unter diesen Bedingungen mit Alkohol zu Aethylchinovosid oder Chinovit: $C^6H^{11}O^5.C^2H^5$, verbindet; nach Hlasiwetz:

$$C^{30}H^{48}O^8 + H^2O = C^{24}H^{38}O^4 + C^6H^{12}O^5;$$

nach Liebermann:

$$C^{38}H^{62}O^{11} = C^{32}H^{48}O^6 + C^6H^{12}O^4 + H^2O;$$

nach Oudemans:

$$C^{39}H^{64}O^{11} = C^{33}H^{50}O^6 + C^6H^{12}O^4 + H^2O.$$

Die letzten beiden Gleichungen würden der Bildung der Chinovose: $C^6H^{12}O^5$, nicht Rechnung tragen.

Die Chinovasäure bildet ein weisses, sandiges, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol ist. In Ammoniak, ätzenden Alkalien und alkalischen Erden ist sie löslich, ohne jedoch diese Basen ganz zu neutralisiren. Die Lösungen der Chinovasäure sind rechtsdrehend. Bei 300° C. zerfällt sie in CO^2 und krystallinische Brenzchinovasäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Chinovasäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Bildung von krystallisirbarer Novasäure und gelbem, krystallisirbarem Chinochromin: $C^{26}H^{38}O^2$ (?). Wird die Brenzchinovasäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor vier Stunden lang auf 200° C. erhitzt, so entsteht Chinoterpen: $(C^{10}H^{16})^n$, als copalartiges, blau fluorescirendes Glas.

Chinovit: $C^6H^{11}O^5.C^2H^5$, bildet eine hygroskopische, glasartige, rechtsdrehende Masse, welche süss und hinterher bitter schmeckt. Der Chinovit ist nicht gährungsfähig. In der Hitze reducirt er Fehling'sche Lösung nur sehr wenig; durch Oxydation mit Salpetersäure resultirt Oxalsäure. Der Chinovit löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Derselbe ist destillirbar und durch $1^1/_2$stündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Schwefelsäure von 5 Proc. wird der Chinovit in Chinovose: $C^6H^{12}O^5$, und Aethylalkohol übergeführt. Die Chinovose ist ein gelblicher, in Wasser und Alkohol, dagegen nicht in Aether löslicher Syrup, welcher Fehling'sche Kupferlösung stark reducirt und mit Phenylhydrazinacetat ein in kleinen, gelben, bei 193 bis 194° C. schmelzenden Nadeln krystallisirendes Osazon: $C^6H^{10}O^3(N^2H.C^6H^5)^2$, liefert. Die Chinovose ist eine mit der Rhamnose und Fucose (siehe S. 267) isomere Methylpentose.

β-Chinovin findet sich nur in den sogenannten Cuprea-Chinarinden (von Remigiaarten). Dasselbe wird ähnlich wie das α-Chinovin dargestellt, nur wird es zur Reinigung noch mehrmals in das aus Alkohol krystallisirende Ammoniumsalz übergeführt. Das β-Chinovin bildet schuppige, bei 235° C. schmelzende Krystalle, welche unlöslich in Wasser und in absolutem Aether, leicht löslich in Alkohol sind. Das β-Chinovin verhält sich ähnlich wie das α-Chinovin, und liefert auch dieselben Spaltungsproducte.

Chionanthin: $C^{22}H^{28}O^{10} + 2H^2O$, wird ein Glycosid genannt, welches in der Stamm- und Wurzelrinde von *Chionanthus virginica* enthalten ist. Zu dessen Darstellung wird die zerkleinerte Rinde wiederholt mit Petroleumäther ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Petroleumäthers verbleibt eine mit Fett gemischte Krystallmasse, aus welcher durch Auskochen mit Wasser das Chionanthin isolirt werden kann. Das Chionanthin bildet glänzende, weisse Krystallflitter, welche schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol,

leicht löslich in heissem Wasser und in heissem Alkohol sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Traubenzucker und einen rothbraunen, harzartigen Körper gespalten.

Cichoriin: $C^{32}H^{34}O^{19} + 4\frac{1}{2}H^2O$ (nach Nietzki), wird aus den getrockneten Blüthen von *Cichorium intybus* (4 Proc.) dargestellt, indem man dieselben mit Alkohol von 60 Proc. auskocht, den Auszug von Alkohol befreit, mit Essigsäure ansäuert und mit Bleiacetat versetzt. Das Filtrat ist alsdann durch Schwefelwasserstoff zu entbleien, abermals zu filtriren und zum Syrup einzudampfen. Der nach 12stündigem Stehen gebildete Krystallbrei ist hierauf durch Absaugen von Mutterlauge zu befreien, der Rückstand mit kaltem Wasser zu waschen und endlich aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Das Cichoriin bildet weisse, bei 215 bis 220° C. schmelzende Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Aetzalkalien und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und das in kochendem Wasser schwer lösliche, bei 250 bis 255° C. schmelzende, in Nadeln krystallisirende Cichoriigenin: $C^{20}H^{14}O^9$:

$$C^{32}H^{34}O^{19} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{20}H^{14}O^9.$$

Colocynthin: $C^{56}H^{84}O^{23}$ (nach Walz), das wirksame Glycosid der Coloquinten, die es besonders im Mark, weniger in den Kernen enthalten, wird aus dem mittelst schwachem Alkohol bereiteten, völlig ausgetrockneten Coloquintenextract dargestellt, indem man dasselbe mit kaltem Wasser auszieht und die filtrirte Lösung zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig ausfällt. Das Filtrat wird hierauf entbleit, mit Gerbsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt, der beim Erwärmen harzartig zusammenballende Niederschlag ausgewaschen und in alkoholischer Lösung durch Bleihydroxyd zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, durch Thierkohle entfärbt und endlich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das zurückbleibende Colocynthin ist schliesslich noch mit wasserfreiem Aether zu waschen. Das Colocynthin bildet gewöhnlich eine gelbe, amorphe, intensiv bitter schmeckende Masse, selten wird es in feinen, büschelförmigen Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Es zeichnet sich durch stark purgirende Wirkung aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother, allmälig in Braun übergehender Farbe; Froehde'sches Reagens nimmt es mit kirschrother Farbe auf; Vanadinschwefelsäure löst es mit tiefrother, vom Rand her allmälig blau werdender Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und harzartiges Colocyntheïn: $C^{44}H^{64}O^{13}$:

$$C^{56}H^{84}O^{23} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{44}H^{64}O^{13}.$$

Colocynthitin ist von Walz ein zweiter, bisher wenig bekannter Bestandtheil der Coloquinten genannt worden, welcher geschmacklose, mikrokrystallinische Prismen bildet.

Condurangin. Die in der Condurangorinde, der Rinde von *Gastrolobium Condurango*, enthaltenen Glycoside, welche in den Eigenschaften Aehnlichkeit mit dem Vincetoxin (s. dort) zeigen, sind bisher nur wenig bekannt. Die Darstellung der Condurangoglycoside entspricht der des Vincetoxins (s. dort). Carrara zerlegte das Condurangin in analoger Weise in einen in Wasser löslichen und einen in Wasser unlöslichen Theil. Ersterer soll bei 134° C. schmelzen und der Formel $C^{18}H^{28}O^7$ entsprechen, letzterer bei 61° C. schmelzen und durch die Formel $C^{20}H^{32}O^6$ auszudrücken sein. Beide Condurangine bilden

amorphe, in Alkohol leicht lösliche, in Aether schwer lösliche Pulver von Glycosidcharakter: Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden, neben einem nicht gährungsfähigen, jedoch reducirend wirkenden Zucker, harzartige Körper gebildet.

Die wässerige Lösung des wasserlöslichen Condurangins trübt sich beim Erwärmen und liefert (noch bei einem Gehalt von 2 Proc.) noch unter 100° C. eine Gallerte, die sich beim Erkalten wieder auflöst. Durch Chlornatrium, Ammoniumcarbonat, Kaliumacetat und andere Salze wird das Condurangin aus seiner wässerigen Lösung ausgeschieden. Auch durch Jod-Jodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Gerbsäure wird die mit einer Mineralsäure versetzte Condurangiulösung gefällt.

Coniferin: $C^{16}H^{22}O^{8} + 2H^{2}O$, findet sich im Frühjahr und zu Anfang des Sommers im Cambialsaft der Nadelhölzer. Es kommt ferner vor im verholzten Gewebe der Zuckerrüben, im Spargel, in der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*), sowie in der Holzsubstanz überhaupt. Um es zu gewinnen, wird der Cambialsaft, den man durch Abschaben der von der Rinde befreiten, frisch gefällten Stämme erhält, zur Coagulation des Eiweisses aufgekocht, auf ein Fünftel eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. Das Coniferin bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach bitter schmeckende, bei 185° C. schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser (1:200), leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösungen sind linksdrehend. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelvioletter, allmälig in Roth übergehender Farbe auf; Wasser scheidet aus dieser Lösung ein indigblaues Harz ab. Mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet, färbt es sich, besonders im Sonnenlicht, intensiv blau. Die blaue Färbung, welche ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan durch Phenol im Licht erleidet (siehe S. 912), ist bedingt durch den Gehalt des Holzes an Coniferin. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure liefert das Coniferin eine blaue Färbung. Eine Lösung von Phloroglucin in Salzsäure wird durch Coniferin tiefroth gefärbt. Ueber das Verhalten gegen Thymol und Salzsäure siehe S. 779, Holzschliffnachweis. Verdünnte Säuren zersetzen es in der Wärme in Glycose und harzartige Körper. Durch Emulsin wird es in Glycose und Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^{3}$, gespalten:

$$C^{16}H^{22}O^{8} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{10}H^{12}O^{3}.$$

Der Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^{3}$, bildet weisse, geruchlose, bei 73 bis 74° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert er ebenso wie das Coniferin Vanillin (siehe S. 963). Durch Kaliumpermanganat wird das Coniferin in die in glänzenden, bei 212° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Glycovanillinsäure oder Zuckervanillinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}.C^{6}H^{10}O^{5} + H^{2}O$, verwandelt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht der Coniferylalkohol in Eugenol über.

Lässt man ein Gemisch aus 10 Thln. Coniferin, 300 Thln. Wasser und 8 Thln. CrO^{3} fünf Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht das Coniferin in Glycovanillin: $C^{14}H^{18}O^{8} + H^{2}O$, über. Letzteres bildet farblose, bei 192° C. schmelzende Nadeln, welche ziemlich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind. Durch Emulsin und durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt das Glycovanillin in Traubenzucker und in Vanillin. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Glycovanillinsäure (siehe oben),

Natriumamalgam reducirt es zu Glycovanillylalkohol: $C^{14}H^{20}O^8 + H^2O$. Letzterer krystallisirt in farblosen, bei 120° C. schmelzenden, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Convallamarin: $C^{23}H^{44}O^{12}$, ist nach Walz neben Convallarin: $C^{34}H^{62}O^{11}$, in den Maiblumen enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol aus. Der wässerige Auszug, welcher das Convallamarin enthält, wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat entbleit und mit Gerbsäure versetzt. Der entstandende Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen, zu trocknen, mit Alkohol auszuziehen, die Tinctur mit Bleihydroxyd zu digeriren, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Neuem zu entbleien und zu verdunsten. Mit dem Rückstand ist nach Extraction mit Aether die Behandlung mit Gerbsäure etc. zu wiederholen. Der alkoholische, vorwiegend das Convallarin enthaltende Auszug wird gleichfalls mit Bleiessig behandelt, das Filtrat entbleit und zur Krystallisation eingedampft. Aus der ausgeschiedenen krystallinischen Masse wird das Convallarin durch Abpressen und Waschen mit Aether isolirt.

Das Convallamarin bildet ein weisses, krystallinisches, bittersüss schmeckendes, emetisch wirkendes Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und in Chloroform fast unlöslich ist. Linksdrehend. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und krystallinisches Convallamaretin: $C^{20}H^{36}O^8$.

Das Convallarin krystallisirt in rechtwinkligen Säulen, die kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Einwirkung von Säuren zerfällt es in Glycose und krystallinisches Convallaretin: $C^{14}H^{26}O^3$. Concentrirte Schwefelsäure löst Convallamarin und Convallarin mit gelber Farbe, die jedoch bald in Braun und allmälig in Kirschroth übergeht.

Cyclamin*): $C^{20}H^{34}O^{10}$ (nach Klinger), kommt in den Knollen von *Cyclamen europaeum*, in der Wurzel von *Primula veris* und vielleicht noch in anderen Primulaceen vor. Zur Darstellung kocht man die zerschnittenen Cyclamenknollen mit Alkohol von 65 bis 70 Proc. aus, concentrirt die erzielten Auszüge und überlässt sie dann der Krystallisation. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Behandeln der Lösungen mit Thierkohle ist dasselbe weiter zu reinigen. Das Cyclamin bildet ein weisses, krystallinisches, hygroskopisches, bei 236° C. schmelzendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. In Wasser löst es sich langsam (1 : 500) zu einer opalisirenden, scharf und kratzend schmeckenden, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf. In Alkohol von 96 Proc. erfordert es bei 15° C. 71 Thle. zur Lösung. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, dann mit violetter Farbe. Durch verdünnte Salzsäure wird es in amorphes Cyclamiretin: $C^{15}H^{22}O^2$, und einen gährungsfähigen Zucker gespalten.

Daphnin: $C^{15}H^{16}O^9 + 2H^2O$, das mit dem Aesculin isomere Glycosid der Rinde von *Daphne Mezereum* und *D. alpina*, wird aus dem alkoholischen Extract der Seidelbastrinde dargestellt, indem man dasselbe mit Wasser auszieht, die Lösung mit Bleizucker fällt und das Filtrat alsdann mit Bleiessig versetzt. Letzterer, das Daphnin enthaltende Niederschlag wird hierauf mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat zum Syrup eingedampft und zur Abscheidung von Harz mit Wasser

*) Vielleicht identisch mit Saponin.

verdünnt. Nach abermaligem Eindampfen schüttelt man die Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung des beigemengten Harzes mit Aether aus und überlässt den Rückstand dann der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle sind endlich mit kaltem Wasser zu waschen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Das Daphnin bildet farblose, durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Prismen von bitterem und adstringirendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Wasser und in siedendem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Salpetersäure färbt Daphnin in der Kälte roth, in der Wärme entsteht Oxalsäure. Eisenchlorid färbt Daphninlösung bläulich. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Emulsin wird es in Glycose und Daphnetin: $C^9H^6O^4$, gespalten:

$$C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^4.$$

Synthetisch wird das Daphnetin erhalten, indem man ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von Pyrogallol und Aepfelsäure mit der zweifachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure übergiesst und auf einem Drahtnetz rasch bis zum beginnenden Schäumen erwärmt. Hierauf entfernt man die Flamme und giesst die abgekühlte Masse, nachdem sich die Reaction von selbst beendet hat, in die fünffache Menge Eiswasser. Das ausgeschiedene Daphnetin ist durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig oder verdünntem Alkohol zu reinigen:

$$C^6H^6O^3 + C^4H^6O^5 = C^9H^6O^4 + 3H^2O + CO.$$

Das Daphnetin bildet gelbliche, bei 253 bis 256° C. schmelzende, sublimirbare Prismen, welche leicht in kochendem Wasser und siedendem Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine grüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung hervor. Das Daphnetin reducirt Silbernitrat- und alkalische Kupferlösung. Das Daphnetin ist als ein Dioxycumarin (vergl. S. 1539) anzusehen. Gegen Alkyljodid und KOH verhält es sich ähnlich wie das Aesculetin (s. dort).

Datiscin: $C^{21}H^{24}O^{11} + 2H^2O$, ist in der Wurzel von *Datisca cannabina*, welche in Lahore zum Gelbfärben von Seide benutzt wird, sowie in den Blättern jener Pflanze enthalten. Die Wurzeln werden zur Darstellung mit Methylalkohol extrahirt, die Auszüge zum Syrup concentrirt, daraus durch Zusatz von $1/_2$ Vol. heissen Wassers harzartige Stoffe abgeschieden und die klare Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Das Datiscin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 190° C. schmelzenden, bitter schmeckenden Blättchen, welche wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. In ätzenden Alkalien löst es sich mit tief gelber Farbe. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Salicylsäure; bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure. Verdünnte Säuren zerlegen es in Rhamnose (siehe S. 267) und gelbes, nadelförmiges, bei 237° C. schmelzendes Datiscetin: $C^{15}H^{12}O^6$. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Datiscetin mit gelber Farbe, gleichzeitig tritt eine stark blaue Fluorescenz auf. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert auch das Datiscetin Salicylsäure; bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehen Pikrinsäure und Nitrosalicylsäure vom Schmelzp. 226° C.

Diosmin nennt Spica ein in den Blättern von *Diosma crenata* in wechselnder Menge vorkommendes Glycosid, welches gewisse Aehnlichkeit mit dem in den Buccoblättern ebenfalls vorkommenden Hesperidin zeigt. Zur Darstellung desselben werden die Buccoblätter zunächst mit Petroleumäther,

dann mit siedendem Alkohol von 80 bis 85 Proc. extrahirt. Aus dem genügend concentrirten Auszug wird das Diosmin durch Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung und Wasser abgeschieden und durch Waschen mit kaltem Alkohol und mit Aether gereinigt. Das reine Diosmin ist ein weisser, krystallinischer, geruch- und geschmackloser Körper, der in Wasser und in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Rasch erhitzt, schmilzt das Diosmin bei 243 bis 244° C. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam in Glycose und in eine bei 120 bis 130° C. schmelzende krystallinische Substanz zerlegt.

Epheuglycosid: $C^{32}H^{52}O^{10} + 2H^2O$, wird erhalten, indem man Epheublätter zunächst mit heissem Wasser vollständig erschöpft und dann nach dem Auspressen mit Alkohol von 90 Proc. in der Wärme extrahirt. Der alkoholische Auszug wird hierauf wiederholt mit Thierkohle behandelt, der Alkohol alsdann abdestillirt, der Rückstand in wenig heissem Alkohol wieder gelöst, die Lösung heiss filtrirt und unter Umrühren so weit eingedampft, bis reichliche Krystallausscheidung eintritt. Den Krystallbrei bringt man hierauf auf ein Heisswasserfilter, saugt die Mutterlauge ab und wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol nach. Durch Umkrystallisiren aus Aceton oder aus heissem Alkohol kann das Glycosid weiter gereinigt werden.

Das Epheuglycosid bildet weisse, bei 233° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroleumäther, leicht löslich in siedendem Aceton, Aether und Alkohol sind. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Bei 100° C. verliert das Epheuglycosid 1 Mol. H^2O, das zweite Molecül H^2O entweicht erst bei 150° C. Concentrirte Schwefelsäure löst es nach einiger Zeit mit schön violetter Farbe. Letztere Färbung tritt sofort ein beim gelinden Erwärmen oder bei Zusatz einer Spur Wasser. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in Glycose (?) und einen in farblosen, bei 282° C. schmelzenden, rhombischen Prismen krystallisirenden Körper $C^{26}H^{40}O^4$. Letztere Verbindung ist schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton:

$$C^{32}H^{52}O^{10} + 2H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{26}H^{40}O^4 + 2H^2O.$$

Die amorphe Hederagerbsäure und die amorphe Hederasäure $C^{16}H^{26}O^4$, der Epheufrüchte sind bisher wenig bekannt. Zur Darstellung der Hederasäure werden die zerkleinerten Epheufrüchte zunächst mit Petroleumäther und dann mit Aether extrahirt, beide Auszüge hierauf gemischt und die ausgeschiedenen Flocken gesammelt.

Ericolin: $C^{34}H^{56}O^{21}$, kommt neben Arbutin in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi*, sowie in den Blättern von *Ledum palustre*, *Calluna vulgaris*, *Erica herbacea* und *Rhododendron ferrugineum* vor. Zur Darstellung wird die wässerige Abkochung des Krauts von *Ledum palustre* mit Bleiessig ausgefällt, zum Sieden erhitzt, das Filtrat entbleit, zum Syrup eingedampft und hieraus das Ericolin durch Aetheralkohol extrahirt. Der Verdunstungsrückstand letzterer Lösung ist schliesslich so oft mit Aetheralkohol aufzunehmen und die Lösung wieder zu verdunsten, bis er sich darin vollständig löst. Das Ericolin bildet ein braungelbes, klebriges, bitter schmeckendes Harz, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glycose und flüssiges, flüchtiges, eigenartig riechendes Ericinol: $C^{10}H^{16}O$, gespalten wird.

Als Evonymin ist ein chemisch kaum bekanntes Glycosid bezeichnet worden, welches in der Wurzel und Stammrinde von *Evonymus atropurpureus* vorkommt. Das braune Evonymin des Handels soll aus der Wurzelrinde, das durch Chlorophyll gefärbte grüne Evonymin aus der Stammrinde dargestellt

werden. Beide Präparate sind weit entfernt, reines Evonymin zu sein, häufig ist sogar von dem reinen Glycosid wenig oder gar nichts darin enthalten. Bei der Unkenntniss, die bisher über die Eigenschaften des reinen Evonymins herrscht, lassen sich über die Darstellungsmethoden desselben keine bestimmten Angaben machen. Vielleicht dürfte die Darstellungsmethode, die zur Bereitung des Homolle'schen Digitalins (siehe S. 1499) dient, auch zur Gewinnung von reinem Evonymin geeignet sein.

Frangulin: $C^{21}H^{20}O^{9}$ (Rhamnoxanthin), wird aus der Rinde von *Rhamnus frangula* oder von *Rhamnus purshiana* (Cascara sagrada) dargestellt, indem man dieselbe mit Alkohol von 90 Proc. extrahirt, den Auszug eindampft, mit Bleizuckerlösung ausfällt und das Filtrat mit Bleiessig versetzt. Der rothe, das Frangulin enthaltende Bleiessigniederschlag wird ausgewaschen, in Alkohol suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Masse dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das aus dem Filtrat ausgeschiedene Frangulin wird schliesslich zur weiteren Reinigung wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Frangulin bildet eine citronengelbe, glänzende, geruch- und geschmacklose, krystallinische, bei 226 bis 228° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und in kaltem Aether, löslich in 160 Thln. kochenden Alkohols von 80 Proc. ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother, Aetzalkalien lösen es mit purpurrother Farbe auf; aus letzterer Lösung wird es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es in Rhamnose (siehe S. 267) und die mit dem Emodin (siehe S. 1058) identische Frangulinsäure: $C^{15}H^{10}O^{5} + H^{2}O$, gespalten:

$$C^{21}H^{20}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{5} + C^{15}H^{10}O^{5}.$$

Nach Thorpe wird bei dieser Spaltung noch ein zweiter, mit dem Emodin isomerer Körper $C^{15}H^{10}O^{5}$ gebildet, welcher aus Alkohol in goldgelben, bei 202 bis 203° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Frangulinsäure, welche identisch mit dem Emodin der Rhabarberwurzel ist (siehe S. 1058), lässt sich direct aus der Faulbaumrinde durch Erschöpfen derselben mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Auszüge durch Salzsäure darstellen. Der erhaltene Niederschlag wird alsdann mit überschüssiger Natronlauge nochmals gekocht, durch Salzsäure abermals aus der Lösung ausgefällt, nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und endlich der Rückstand aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

In naher Beziehung zu dem Emodin scheint das Rheïn: $C^{15}H^{10}O^{6}$, zu stehen, welches nach Osw. Hesse neben Chrysophansäure (s. S. 1057), Emodin und harzartigen Substanzen in dem chinesischen Rhabarber vorkommt. Dasselbe bildet mikroskopische, gelbe Nadeln, die über 280° C. unter Zersetzung schmelzen.

Zu den Emodin liefernden Glycosiden gehört auch das dem Frangulin nahestehende Cuspidatin: $C^{21}H^{20}O^{10}$, welches neben freiem Emodin und einem zweiten Glycosid (B) in der Wurzelrinde von *Poligonum cuspidatum* enthalten ist. Das Cuspidatin bildet glänzende, gelbe, bei 202 bis 203° C. schmelzende Nadeln, die beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker und Emodin: $C^{15}H^{10}O^{5}$, liefern. Das Glycosid (B) liefert unter den gleichen Bedingungen Emodinäthyläther: $C^{15}H^{9}O^{4}.O.C^{2}H^{5}$.

Fraxin: $C^{16}H^{18}O^{10}$ (Paviin), findet sich in der Rinde von *Fraxinus excelsior*, *F. Ornus*, *Aesculus Hippocastanum* und *A. Pavia*. Zur Darstellung desselben kocht man zur Blüthezeit gesammelte und getrocknete Eschenrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleizucker und das Filtrat von dem

hierdurch gebildeten Niederschlag mit Bleiessig. Letzterer Niederschlag wird gesammelt, gepresst, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die nach einiger Zeit aus dem zum Syrup eingedampften Filtrat ausgeschiedenen Krystalle werden schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Fraxin bildet farblose, bitter schmeckende, bei 320° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 1000), leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. In kaltem Alkohol und in Aether ist es wenig löslich. Die stark verdünnte wässerige Lösung des Fraxins zeigt auf Zusatz einer Spur Aetzkali eine blaue Fluorescenz. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine Grünfärbung und alsdann einen gelben Niederschlag hervor. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und krystallisirbares Fraxetin: $C^{10}H^{8}O^{5}$ (Fraxetinsäure Paviëtin).

Das Fraxetin, welches als Methoxy-Aesculetin: $C^{9}H^{5}O^{4}(O.CH^{3})$, anzusehen ist, bildet tafelförmige Krystalle, die sich in 1000 Thln. kalten und 300 Thln. heissen Wassers, etwas leichter noch in Alkohol lösen. Eisenchlorid färbt diese Lösungen grünlichblau.

Fustin: $C^{58}H^{46}O^{23}$ (?), ist an Gerbsäure gebunden im Fisetholz, von *Rhus Cotinus*, enthalten. Zur Darstellung kocht man das Fisetholz acht Stunden lang mit Wasser aus, fällt aus dem zuvor mit Essigsäure sauer gemachten Auszug die Verunreinigungen durch wenig Bleiacetat und engt das durch $H^{2}S$ entbleite Filtrat auf dem Dampfbad ein. Zur Abscheidung der Gerbsäure sättigt man alsdann die Flüssigkeit mit Chlornatrium, schüttelt das Filtrat mit Essigäther aus, verdunstet letzteren Auszug, löst den Rückstand in heissem Eisessig, fügt zur Lösung Wasser und lässt an der Luft verdunsten. Das Fustin bildet weisse, glänzende, bei 218 bis 219° C. schmelzende Nadeln, die leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und verdünnten Aetzalkalien, wenig löslich in Aether sind. Durch Bleiacetat, Kupferacetat und Zinnchlorür wird das Fustin gelb gefällt; diese Niederschläge lösen sich jedoch in Essigsäure. Eisenchlorid ruft eine grüne Färbung hervor, die durch Sodalösung durch Blauviolett in Roth übergeht. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Fustin in Fisetin und Zucker gespalten.

Fisetin: $C^{15}H^{10}O^{6} + 4H^{2}O$, kann direct aus dem Fisetholz durch Auskochen mit sehr verdünnter Sodalösung, Eindampfen der Auszüge bis zum specif. Gewicht 1,0411 und Erkaltenlassen der filtrirten Flüssigkeit gewonnen werden. Das hierbei abgeschiedene blaugrüne Pulver wird hierauf sechs Stunden lang mit starkem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, ausgekocht, die erzielten Lösungen werden etwas concentrirt und vorsichtig, zur Abscheidung der Verunreinigungen, mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Die filtrirte Flüssigkeit ist alsdann durch $H^{2}S$ zu entbleien, etwas einzudampfen und mit dem doppelten Volum heissen Wassers zu mischen. Das ausgeschiedene Fisetin ist aus der noch warmen Flüssigkeit abzufiltriren, mit heissem Wasser zu waschen und durch wiederholtes Lösen in heissem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser zu reinigen.

Das Fisetin krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure in gelben Nadeln oder Prismen, die 4 Mol. $H^{2}O$ enthalten. Es schmilzt unter Zersetzung oberhalb 360° C. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer löslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther. In der Wärme reducirt es Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung. Eisenchlorid ruft eine schwarzgraue Färbung hervor und auf Zusatz von wenig Ammoniak einen schwarzen Niederschlag.

Rauchende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure; schmelzendes Kalihydrat, sowie Natriumamalgam bilden Resorcin und Protocatechusäure. Das Fisetin enthält vier Hydroxylgruppen: OH, deren Wasserstoffatome durch Alkohol- und durch Säureradicale ersetzt werden können. Das Fisetin wird in seinen Alkylderivaten durch alkoholische Kalilauge in Protocatechusäure und Fisetol: $C^6H^3(OH)^2CO{-}CH^2.OH$, bezüglich deren Alkylderivate gespalten.

Gaultherin: $C^{14}H^{18}O^8 + H^2O$, ist die glycosidische Verbindung, die als die Quelle des Gaultheriaöls (s. S. 1000 und 1136) zu betrachten ist, welches aus der an sich geruchlosen Rinde von *Betula lenta* dargestellt wird. Zur Gewinnung des Gaultherins extrahirt man die Rinde mit Alkohol, in welchem Bleiacetat (15 Proc. vom Gewicht der Rinde) gelöst ist, entbleit diese Auszüge durch H^2S, verdunstet sie hierauf zum Syrup, zieht letzteren mit absolutem Alkohol aus und fällt diese Lösung mit Aether. Die hierdurch abgeschiedene gelbliche, klebrige Masse wird schliesslich in Alkohol gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, bezüglich Krystallisation überlassen. Das Gaultherin bildet farblose, bitter schmeckende Nadeln, welche sich reichlich, wenn auch langsam, in Wasser, leicht in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blassrosa Färbung, die bald in Braun und Schwarz übergeht. Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in Traubenzucker und Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$, gespalten:

$$C^{14}H^{18}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)CO.OCH^3.$$

Speichel, Emulsin und Diastase rufen keine derartige Spaltung hervor.

Glycobernsteinsäure: $C^{14}H^{20}O^{12}$ (?), findet sich in unreifen Früchten, z. B. Aepfeln, Pflaumen, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Weinbeeren, sowie in den Stengeln und Blättern des Rhabarbers, des Weinstocks, der Kastanie, der Kresse, des Roggens etc. Mit der fortschreitenden Reife verschwindet die Glycobernsteinsäure fast vollständig. Die Glycobernsteinsäure ist im reinen Zustand bisher nicht bekannt. Sie ist die Ursache, dass obige Pflanzensäfte, nachdem sie durch Erhitzen von Eiweissstoffen befreit sind, Jod in beträchtlicher Menge absorbiren. Die Glycobernsteinsäure wird hierdurch in Glycose und Monojodbernsteinsäure: $C^4H^5JO^4$, zerlegt.

Glycyphyllin: $C^{21}H^{24}O^9$, bildet den süss schmeckenden Bestandtheil der Blätter und Stengel von *Smilax glycyphylla*. Zur Darstellung wird das wässerige Extract durch Behandeln mit Alkohol von Eiweisssubstanzen befreit, der Alkohol dann abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibenden Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen. Das Glycyphyllin krystallisirt aus Wasser mit $4^1/_2$ Mol. H^2O in dünnen, langen, glänzenden Prismen, aus wasserhaltigem Aether mit 3 Mol. H^2O. Es schmilzt bei 175 bis 180° C. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$ (s. dort), und Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1007).

Glycyrrhizin: $C^{44}H^{63}NO^{18}$ (Glycyrrhizinsäure, Süssholzzucker), kommt an Ammoniak und an Kalk gebunden in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*), in der Wurzel von *Polypodium vulgare*, von *P. pennatifidum*, in dem Kraut von *Myrrhis odorata*, sowie in der Monesiarinde

(von *Chrysophyllum glycyphlaeum*) vor. Um es darzustellen, zerlegt man die in heissem Wasser suspendirte Bleiverbindung (s. unten) durch Schwefelwasserstoff. Aus heisser, wässeriger Lösung scheidet es sich als eine süss schmeckende, sauer reagirende Gallerte ab, welche zu einer braunen, hornartigen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser quillt es nur gallertartig auf, ohne sich eigentlich zu lösen; in absolutem Alkohol und in Aether ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, in heissem, verdünntem Alkohol und in kochendem Eisessig. Das Glycyrrhizin verhält sich wie eine dreibasische Säure; das saure Kalium- und Ammoniumsalz ist gut krystallisirbar; beide zeichnen sich durch intensiv süssen Geschmack aus. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycyrrhetin: $C^{32}H^{49}NO^{4}$, und in Parazuckersäure: $C^{6}H^{10}O^{8}$; Zucker wird nach Habermann hierbei nicht gebildet. Das reine Glycyrrhetin ist ein krystallisirbarer, fast indifferenter Körper, welcher unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure ist. Mit Brom, Salpetersäure und Acetylchlorid liefert dasselbe wohl charakterisirte Producte. Die Parazuckersäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Zuckersäure nur dadurch, dass sie keine krystallisirbaren Salze liefert.

Saures glycyrrhizinsaures Ammonium: $C^{44}H^{62}(NH^{4})NO^{18}$, wird am geeignetsten aus dem als *Glycyrrhizinum ammoniacale* bezeichneten Glycyrrhizin des Handels (s. unten) dargestellt. Dasselbe wird unter Anwendung von Wärme in einer entsprechenden Menge Eisessig gelöst, die Lösung siedend heiss filtrirt und nach dem Erkalten einige Tage lang über Aetzkalk der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden alsdann durch Absaugen und Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit und hierauf zweimal aus Eisessig und endlich dreimal aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das glycyrrhizinsaure Ammonium bildet schwach gelb gefärbte, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Ammoniak und Aetzalkalien sind. In Aether ist es unlöslich; wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Wasser oder in verdünntem Alkohol scheidet es sich als amorphe, gummiartige Masse aus. Durch Verdunsten einer Lösung desselben in Ammoniak, über Schwefelsäure, hinterbleibt das neutrale Salz $C^{44}H^{60}(NH^{4})^{3}NO^{18}$ als ein amorphes, hellbraunes Gummi, welches leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in absolutem Alkohol ist. Das entsprechende Kaliumsalz $C^{44}H^{60}K^{3}NO^{18}$ bildet eine gelblichweisse, amorphe Masse, welche leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig geht es in das feinkörnig-krystallinische, in Wasser aufquellende saure Kaliumsalz $C^{44}H^{62}KNO^{18}$ über, welches an Süssigkeit fast alle bisher bekannten Pflanzenstoffe übertrifft. Das Bleisalz $(C^{44}H^{60}NO^{18})^{2}Pb^{3}$, durch Fällung der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes durch Bleiacetat bereitet, bildet einen schleimigen, zu einem gelbbraunen Gummi eintrocknenden Niederschlag, der wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ist.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* ist kein chemisches Individuum; ausser dem neutralen Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure enthält es noch amorphes Glycyrrhizinbitter: $C^{36}H^{57}NO^{13}$, eine intensiv bitter schmeckende, stickstoffhaltige, in Wasser wenig lösliche Substanz, und amorphes, dunkelbraunes Glycyrrhizinharz, welches sich in Alkohol und alkalisch reagirenden, wässerigen Flüssigkeiten mit sattgelber Farbe löst. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert das Glycyrrhizinharz verschiedene flüchtige Fettsäuren und Para-Oxybenzoësäure.

Zur Darstellung des käuflichen *Glycyrrhizinum ammoniacale* extrahirt man klein geschnittene russische Süssholzwurzel mit kaltem Wasser, kocht die Auszüge zur Beseitigung von Eiweiss auf, filtrirt alsdann, engt ein und scheidet das Glycyrrhizin durch verdünnte Schwefelsäure ab. Letzteres scheidet sich in hellgelben Flocken aus, die alsbald zu einer dunkelbraunen, zähen Masse zusammenfliessen. Dasselbe wird so lange mit Wasser gewaschen, bis es frei von Schwefelsäure ist, alsdann in verdünntem Salmiakgeist gelöst und die Lösung nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand wird hierauf mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtet und bei möglichst niedriger Temperatur abermals ausgetrocknet.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* bildet eine gelbbraune bis braune, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol, besonders auf Zusatz eines Tropfens Salmiakgeist, sehr leicht zu einer intensiv süss schmeckenden Flüssigkeit löslich ist. Es findet unter dem Namen Glycine zur Versüssung von Mixturen beschränkte arzneiliche Anwendung.

Als Gratiolin: $C^{20}H^{34}O^{7}$, und Gratiosolin: $C^{46}H^{84}O^{25}$, werden von Walz zwei als chemische Individuen nur wenig charakterisirte Glycoside bezeichnet, welche sich neben den kaum bekannten Bitterstoffen: Gratioloïn, Gratioloïnsäure und Gratiolacrin, in dem Kraut von *Gratiola officinalis* finden. Das Gratiolin bildet warzenförmige, bitter schmeckende Krystalle, welche schwer löslich in kaltem und in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Bleiessig wird es ebenso wenig wie Gratiosolin gefällt, wohl aber durch Gerbsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose, krystallisirbares, in Wasser und Aether unlösliches Gratioletin: $C^{17}H^{28}O^{5}$, und harzartiges, in Aether lösliches Gratioleretin: $C^{17}H^{28}O^{3}$. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Gratioletin grün, concentrirte Salzsäure violett.

Das Gratiosolin ist ein amorpher, rothgelb gefärbter, ekelhaft bitter schmeckender Körper, welcher in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch verdünnte Säuren wird es in Glycose und amorphes Gratiosoletin: $C^{40}H^{68}O^{17}$, zerlegt. Letztere Verbindung soll bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren weiter in Glycose und ein harzartiges Gemenge von Gratiosoleretin: $C^{34}H^{52}O^{9}$, und Hydrogratiosoleretin: $C^{34}H^{56}O^{11}$, gespalten werden.

Helleboreïn: $C^{26}H^{44}O^{15}$, kommt nach Husemann und Marmé neben Helleborin: $C^{36}H^{42}O^{6}$, in den Wurzeln und Wurzelblättern von *Helleborus viridis*, *H. foetidus* und besonders von *H. niger* vor. Zur Darstellung des Helleboreïns wird das wässerige Decoct der zerkleinerten Wurzeln oder die Mutterlauge von der Gewinnung des Helleborins (s. dort) mit Bleiessig versetzt und das durch Glaubersalz entbleite, stark concentrirte Filtrat mit Gerbsäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird ausgepresst, mit wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und überschüssiger Bleiglätte angerührt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der gewonnene Auszug wird hierauf durch Abdestilliren concentrirt und das Helleboreïn daraus durch Aether gefällt. Dasselbe ist schliesslich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether zu reinigen. Das Helleboreïn scheidet sich aus seiner sehr concentrirten, alkoholischen Lösung in durchsichtigen, fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen aus, die an der Luft bald undurchsichtig werden und zu einem weissen, hygroskopischen Pulver zerfallen. Es ist geruchlos, schmeckt süsslich und reagirt nur sehr schwach sauer. Sein Staub reizt zum Niesen; seine Wirkung ist eine stark giftige. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst

es mit braunrother, allmälig in Violett übergehender Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in amorphes, nicht giftiges Helleboretin: $C^{14}H^{20}O^{3}$:

$$C^{26}H^{44}O^{15} = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{14}H^{20}O^{3}.$$

Das Helleboretin scheidet sich in blauen Flocken ab, welche sich in Alkohol und in Salzsäure mit violetter Farbe lösen.

Helleborin: $C^{36}H^{42}O^{6}$, findet sich neben Helleboreïn in den Wurzeln von *Helleborus niger*, *H. foetidus* und besonders in alten Wurzeln (0,025 Proc.) von *H. viridis*. Es wird erhalten, indem man die zerkleinerten Wurzeln mit kochendem Alkohol erschöpft, die Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit und den Rückstand, welcher Helleborin, Helleboreïn und grünes, fettes Oel enthält, wiederholt mit Wasser auskocht. Nach dem Eindampfen der fettfreien Filtrate scheidet sich das Helleborin krystallinisch ab, während Helleboreïn in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Alkohol ist das Helleborin schliesslich weiter zu reinigen. Es bildet glänzend weisse, geruchlose, neutral reagirende, über 250° C. schmelzende Nadeln, welche in alkoholischer Lösung scharf brennend schmecken. Es wirkt stark giftig. In kaltem Wasser ist es nicht löslich; von Aether wird es wenig, von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother Farbe; Wasser scheidet es in weissen Flocken wieder aus dieser Lösung ab. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, durch concentrirte Chlorzinklösung dagegen leicht und vollständig in Glycose und in weissgraues, amorphes Helleboresin: $C^{30}H^{38}O^{4}$, gespalten:

$$C^{36}H^{42}O^{6} + 4\,H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{30}H^{38}O^{4}.$$

Hesperidin: $C^{22}H^{26}O^{12}$, findet sich in den reifen und unreifen Früchten der süssen und bitteren Orangen, und zwar besonders in dem weissen, schwammigen Theil der Schalen. Es kommt vor in den Früchten und zum Theil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium*, *C. Limonum*, *C. medica*, *C. vulgaris var. Curassaviensis*, *C. chinensis*, *C. longifolia* u. a., dagegen nicht in *C. decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris*. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten, unreifen, bitteren Pomeranzen (*Fructus Aurantii immaturi*) zunächst so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und alsdann der Rückstand mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und Alkohol, dem 1 Proc. Aetznatron zugesetzt ist, ausgezogen. Letzterer Auszug wird hierauf mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Rohhesperidin gesammelt, ausgewaschen und alsdann mit nicht zu kleinen Mengen Alkohol von 90 Proc. ausgekocht, wodurch Farbstoffe und geringe Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die derartig behandelte, fast farblose Masse wird nunmehr in stark verdünnter Kalilauge unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol gelöst, aus dieser Lösung das Hesperidin durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und gut ausgewaschen. Ausbeute 10 Proc. Das Hesperidin ist eine weisse, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, bei 251° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform und Benzol ist. Von kochendem Alkohol und besonders von siedender Essigsäure wird es etwas leichter gelöst. Vermöge seiner schwach sauren Eigenschaften wird es von Aetzalkalien sehr leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Verdampft man die alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockne und übersättigt dann den Rückstand mit Schwefelsäure, so tritt bei vorsichtigem Erwärmen eine rothe bis violette Färbung ein.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und Hesperetin: $C^{16}H^{14}O^{6}$, gespalten:

$$C^{22}H^{26}O^{12} = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{16}H^{14}O^{6}.$$

Nach Tanret kommt dem Hesperidin die Formel $C^{50}H^{60}O^{27}$ zu, und wird dasselbe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glycose, Isodulcit und Hesperetin gespalten:

$$C^{50}H^{60}O^{27} + 3H^{2}O = 2C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{14}O^{6} + 2C^{16}H^{14}O^{6}.$$

Wird Hesperidin oder Hesperetin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch Salzsäure aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag abgeschieden, der sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe löst.

Das Hesperetin bildet weisse, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 224 bis 226° C. In Aetzalkalien ist es leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt es braunroth. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin: $C^{6}H^{6}O^{3}$, und in die in farblosen, bei 228° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Isoferulasäure: $C^{10}H^{10}O^{4}$ (Hesperetinsäure), siehe S. 1029. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure: $C^{7}H^{6}O^{4}$.

Wird das Calciumsalz der Isoferulasäure der trocknen Destillation unterworfen, so resultirt Hesperetol: $C^{9}H^{10}O^{2}$ oder $C^{6}H^{3}(C^{2}H^{3})(OH)(O.CH^{3})$: Vinylguajacol, als strahlig-krystallinische, bei 57° C. schmelzende Masse.

Isohesperidin: $C^{22}H^{26}O^{12} + 2H^{2}O$, kommt nach Tanret in den bitteren Pomeranzenschalen vor. Zur Darstellung desselben erschöpft man diese Schalen mit Alkohol von 60 Proc., verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Uebergiessen des Rückstands mit kaltem Alkohol bleibt Hesperinsäure: $C^{22}H^{26}O^{7}$, als weisse, krystallinische, geschmacklose Masse zurück, die unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol ist.

Das Isohesperidin scheidet sich allmälig aus der obigen, mit Chloroform ausgeschüttelten wässerigen Flüssigkeit in kleinen, gelblichen Krystallen aus. Letztere sind kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in $\frac{1}{2}$ Thl. kochenden Wassers, in 9 Thln. Alkohol von 90 Proc. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose, Isodulcit und Hesperetin gespalten. Das Isohesperidin ist vielleicht identisch mit Aurantiin.

Das Aurantiamarin, dem die bitteren Pomeranzenschalen die Bitterkeit verdanken, ist bisher nur wenig bekannt. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Chloroform.

Aurantiin: $C^{21}H^{26}O^{11} + 4H^{2}O$ (Hesperidin von De Vrij, Naringin), ist in allen Theilen, besonders in den Blüthen, von *Citrus decumana* enthalten. Es scheidet sich bei der Darstellung von Neroliöl aus jenen Blüthen, beim Stehen der Destillationsrückstände, in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht zu reinigen sind. Das Aurantiin bildet kleine, citronengelbe, intensiv bitter schmeckende, bei 171° C. schmelzende, monokline Krystalle, die sich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Durch Eisenchlorid wird es braunroth gefärbt. Durch Natriumamalgam wird das Aurantiin in einen Farbstoff verwandelt, der durch Säuren aus der filtrirten alkalischen Lösung ausgefällt wird und sich dann in Alkohol mit rother Farbe

und bläulicher Fluorescenz löst. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Aurantiin in Glycose, Isodulcit und Naringenin: $C^{15}H^{12}O^{5}$.

Das Naringenin: $C^{15}H^{12}O^{5}$, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, perlmutterglänzende, bei 248° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Eisenchlorid und Natriumamalgam rufen die gleichen Reactionen hervor, wie mit Aurantiin. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt das Naringenin in Phloroglucin und Para-Cumarsäure: $C^{9}H^{8}O^{3}$.

Limonin: $C^{22}H^{26}O^{7}$ (?), ist in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthalten, denen es durch Extraction mit Alkohol entzogen wird. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, intensiv bitter schmeckendes, bei 245°, nach Paternò bei 275° C. schmelzendes Pulver, welches wenig in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und in Essigsäure löslich ist. Ueber die chemische Natur desselben ist bisher nichts Näheres bekannt.

Murrayin: $C^{18}H^{22}O^{10}$, das Glycosid der *Murraya exotica*, wird erhalten durch Auskochen der Blüthen mit Wasser, Ausziehen der zum Extract eingedampften Abkochungen mit kaltem Wasser und Extrahiren des ungelöst Gebliebenen mit absolutem Alkohol. Aus letzterer Lösung wird hierauf zunächst durch Bleizucker das Murrayetin (s. unten) abgeschieden, sodann das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat eingedampft und das sich ausscheidende Murrayin durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, schwach bitter schmeckendes, bei 170° C. schmelzendes Pulver. In kaltem Wasser und in Aether ist es wenig löslich, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich häufig als Gallerte ab. Seine Lösung in ätzenden oder kohlensauren Alkalien ist gelb gefärbt und zeigt grünlichblaue Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in Murrayetin: $C^{12}H^{12}O^{5}$. Letzteres krystallisirt in rhombischen, bei 110° C. schmelzenden, theilweise sublimirenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. Die Lösungen fluoresciren stark blaugrün, namentlich auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien.

Ipomoeïn: $C^{78}H^{132}O^{36}$, nennt N. Kromer ein dem Convolvulin nahestehendes, in der Wurzel von *Convolvulus panduratus*, enthaltenes Glycosid. Das Ipomoeïn, in analoger Weise wie das Convolvulin (s. S. 1182) dargestellt, bildet ein weisses, bei 170° C. schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Beim Kochen mit Barytwasser geht es in Methylcrotonsäure: $C^{5}H^{6}O^{2}$, und in amorphe Ipomeïnsäure: $C^{34}H^{32}O^{18}$, über. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Ipomoeïn in Methylcrotonsäure, Zucker und krystallisirbare Ipomeolsäure: $C^{16}H^{32}O^{3}$, welche bei 60,6° C. schmilzt, gespalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird eine bei 98,6° C. schmelzende Sebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^{4}$, und eine Valeriansäure: $C^{5}H^{10}O^{2}$, gebildet.

Dem Scammonin (Jalapin, vergl. S. 1183) ertheilt N. Kromer die Formel $C^{88}H^{156}O^{42}$. Durch Einwirkung von Basen soll dasselbe in die amorphe, zweibasische Scammonsäure: $C^{22}H^{44}O^{13}$, durch Einwirkung von Mineralsäuren in Scammonol: $C^{16}H^{30}O^{3} + \frac{1}{2}H^{2}O$ (Jalapinol), Valeriansäure und eine der Mannose nahestehende Zuckerart übergehen.

Dem Turpethin (vergl. S. 1183) soll nach N. Kromer die Formel $C^{76}H^{128}O^{36}$ zukommen. Durch verdünnte Mineralsäuren soll das Turpethin in

krystallisirbares Turpethol: $C^{16}H^{30}O$ (Schmelzp. 85,7° C.), Isobuttersäure, Traubenzucker und eine dickflüssige Säure $C^{15}H^{28}O^5$ verwandelt werden.

Iridin: $C^{24}H^{26}O^{13}$, das Glycosid der trocknen Wurzel von *Iris florentina*, lässt sich gewinnen, indem man das aus 10 kg Veilchenwurzelpulver bereitete alkoholische Extract mit 2 Liter lauwarmen Wassers aufweicht und diese Flüssigkeit mit 1 Liter eines Gemisches aus Aceton und Chloroform vom specif. Gewicht 0,950 schüttelt. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Iridin in der unteren wässerigen Schicht als amorphe, weisse Masse aus. Letztere ist alsdann zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen. Hierauf wird das Rohiridin noch mit Aether und Ligroïn gewaschen und schliesslich durch Umkrystallisation aus siedendem verdünnten Alkohol (1 Vol. Alkohol, 2 Vol. Wasser) gereinigt. Das Iridin bildet feine, weisse, bei 208° C. schmelzende Nadeln, die sich kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol, gar nicht in Aether und Chloroform lösen. Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird es bei 80 bis 100° C. gespalten in Traubenzucker und Irigenin: $C^{18}H^{16}O^8$:

$$C^{24}H^{26}O^{13} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{18}H^{16}O^8.$$

Das Irigenin bildet farblose, bei 186° C. schmelzende Rhomboëder, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Aether sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird das Irigenin gespalten in Ameisensäure, Iridinsäure: $C^{10}H^{12}O^5$, und Iretol: $C^7H^8O^4$.

Die Iridinsäure: $C^7H^4(O.CH^3)^2(OH)CO.OH$, krystallisirt in farblosen, bei 118° C. schmelzenden Prismen, die bei der trocknen Destillation in CO^2 und Iridol: $C^7H^5(O.CH^3)^2OH$, zerfallen. Das bei 57° C. schmelzende Iridol wird durch CH^3J und KOH in Methyliridol: $C^7H^5(O.CH^3)^3$, übergeführt, welches bei der Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ die bei 168° C. schmelzende Trimethylgallussäure: $C^6H^2(O.CH^3)^3CO.OH$, liefert.

Das Iretol: $C^6H^2(OH)^3O.CH^3$, bildet weisse, bei 186° C. schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° geht es in Tetraoxybenzol: $C^6H^2(OH)^4$ (1:2:3:5), eine amorphe, glasartige Masse über. Natriumamalgam verwandelt das Iretol in Phloroglucin.

Leucoglycodrin: $C^{27}H^{42}O^{10}$, findet sich nach E. Merck, neben Leucodrin: $C^{15}H^8(OH)^8$, in den Blättern von *Leucodendron concinnum*, einer am Cap heimischen Proteacee. Zur Darstellung dieser Stoffe wird das alkoholische Extract mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit H^2S entbleit und alsdann verdunstet. Hierbei scheidet sich zunächst das amorphe Leucoglycodrin und bei weiterem Eindampfen das krystallisirbare Leucodrin ab. Das Leucoglycodrin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether als ein weisses, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver erhalten. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten gallertartig ab. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in reducirend wirkenden Zucker und in ein braunes Oel verwandelt.

Das Leucodrin krystallisirt in farblosen, bei 212° C. schmelzenden Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in kaltem Alkohol mässig leicht löslich sind. Von Ammoniak und ätzenden Alkalien wird es leicht gelöst. Linksdrehend.

Mit dem Leucodrin ist vielleicht das Proteacin identisch, welches Beck aus den Blättern von *Protea mellifera* isolirte. Letzeres bildet farblose, bei 212° C. schmelzende Prismen, die sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether zu bitter schmeckenden Flüssigkeiten lösen. Wenig Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett.

Loganin: $C^{26}H^{36}O^{14}$ oder $C^{25}H^{34}O^{14}$, findet sich zu 4 bis 5 Proc. in der Pulpa, in der die Samen von *Strychnos nux vomica* eingebettet sind. Letztere wird mit einer heissen Mischung aus 4 Thln. Chloroform und 1 Thl. Alkohol extrahirt und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden dann aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, bei 215° C. schmelzende Prismen, die leicht in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Chloroform und Aether löslich sind. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst es sich mit schön rother Farbe, die beim Kochen in Purpur übergeht. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es in Glycose und in Loganetin gespalten.

Als Lokao oder Chinesisch Grün kommt ein grüner Farbenlack in den Handel, der in China aus den Rinden verschiedener Rhamnusarten dargestellt wird. Nach Cloëz und Guignet enthält das Lokao Lokaïn: $C^{28}H^{34}O^{17}$, dessen Ammoniumverbindung durch Extrahiren des Farbenlacks mit Ammoniumcarbonatlösung gebildet und durch Fällung mit Alkohol in blauen Flocken erhalten wird. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Lokaïn in Glycose und braunes, amorphes Lokaïtin: $C^9H^8O^5$, gespalten. Letzteres ist in Wasser unlöslich; concentrirte Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe.

Nach R. Kayser enthält das Lokao das Calcium- und Aluminiumsalz der Lokaonsäure. Zur Darstellung der Lokaonsäure: $C^{42}H^{48}O^{27}$, wird das Lokao mit Ammoniumcarbonatlösung extrahirt, die Lösung mit Alkohol gefällt und das abgeschiedene blaue Ammoniumsalz der Lokaonsäure mit Oxalsäure zerlegt. Die Lokaonsäure bildet einen tiefblauen, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen eine blauschwarze Masse liefert, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich ist. Aetzalkalien lösen sie mit tiefblauer Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Lokaonsäure in Lokaose: $C^6H^{12}O^6$, und Lokansäure: $C^{36}H^{36}O^{21}$, zerlegt. Letztere Säure ist ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist. In Aetzalkalien löst es sich mit violettblauer Farbe. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge geht die Lokansäure in Phloroglucin und braune Delokansäure: $C^{16}H^9O^6$, über.

Lupiniin: $C^{29}H^{32}O^{16} + 7H^2O$ *), das Glycosid der Lupinen, *Lupinus luteus*, wird der getrockneten Pflanze durch Auskochen mit Alkohol von 50 Proc. entzogen und aus dem Auszug durch Bleiessig gefällt. Der voluminöse Bleiniederschlag wird alsdann gesammelt, ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Masse hierauf mit viel Wasser erwärmt, filtrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Das Lupiniin scheidet sich als eine gelblichweisse, fein krystallinische Masse ab, welche wenig in kaltem Wasser löslich ist und sich auch in heissem Wasser und in Alkohol nur schwer löst. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Säure wird es in Glycose und gelbes, amorphes, in kaltem und in heissem Wasser unlösliches Lupigenin: $C^{17}H^{12}O^6$, gespalten. Mit Ammoniak geht letzteres eine gelbe, krystallinische, wenig beständige Verbindung: $C^{17}H^{12}O^6.NH^3 + H^2O$, ein.

Menyanthin: $C^{30}H^{46}O^{14}$, in den Blättern des Bitterklees, *Menyanthes trifoliata*, enthalten, wird gewonnen, indem man den möglichst concentrirten wässerigen Auszug der getrockneten Pflanze bei 60 bis 70° C. mit gekörnter Knochenkohle bis zur vollständigen Entbitterung digerirt und die mit kaltem Wasser ausgewaschene Kohle alsdann mit Alkohol auskocht. Die heiss filtrirten Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit, zum Extract eingedampft, dieses

---

*) Von E. Schulze und J. Barbieri Lupinin (vergl. S. 1349) genannt.

zur Entfernung eines kratzend schmeckenden Bitterstoffs mit Aether ausgeschüttelt und hierauf in wässeriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin trocknet man mit Bleiweiss und etwas Alkohol ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, entfärbt den Auszug durch Thierkohle und verdunstet denselben. Der Rückstand kann durch abermalige Ueberführung in die gerbsaure Verbindung und erneute Zerlegung nöthigenfalls noch weiter gereinigt werden. Das Menyanthin bildet eine gelbliche, bitter schmeckende, neutral reagirende, amorphe Masse, welche bei 60 bis 65° C. erweicht und bei 110 bis 115° C. schmilzt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Die wässerige Menyanthinlösung wird durch Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Gerbsäure etc. gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner, allmälig in Violett übergehender Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Kromayer in Zucker und Menyanthol: C^8H^8O:

$$C^{30}H^{46}O^{14} = C^6H^{12}O^6 + 3\,C^8H^8O + 5\,H^2O.$$

Das Menyanthol ist eine flüchtige, bittermandelölartig riechende, aldehydartige Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft sich in eine krystallisirbare Säure verwandelt.

Nach K. Lendrich kommt dem Menyanthin die Formel $C^{33}H^{50}O^{14}$ zu. Der bei der Spaltung desselben gebildete Zucker soll linksdrehend sein und ein bei 205° C. schmelzendes Osazon liefern; das Menyanthol, welches durch Eisenchlorid violett gefärbt wird, soll zugleich Phenolcharakter besitzen.

Morindin: $C^{27}H^{30}O^{15}$ (?), kommt in der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* und *M. tinctoria* vor. Zur Darstellung desselben kocht man die Rinde mit Alkohol aus, verdunstet diese Lösung, wäscht das ausgeschiedene Rohmorindin mit Benzol und absolutem Alkohol und krystallisirt es schliesslich aus heissem Alkohol von 50 Proc. um. Das Morindin bildet kleine, gelbe Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind. In Kaliumcarbonatlösung löst es sich mit hellrother Farbe, die sich beim Kochen nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Morindon:

$$C^{27}H^{30}O^{15} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Morindon: $C^{15}H^{10}O^5$, bildet rothe, sublimirbare, dem Alizarin ähnliche Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Kaliumcarbonatlösung löst es mit purpurblauer, concentrirte Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Durch Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Morindons grün. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen. Das Morindon scheint ein Trioxymethylanthrachinon: $C^{15}H^7O^2(OH)^3$, zu sein.

Myronsäure: $C^{10}H^{19}NS^2O^{10}$, findet sich als Kaliumsalz in den Samen von *Sinapis nigra*, *S. juncea*, *Brassica rapa* und vielleicht noch anderen Cruciferen. Zur Darstellung dieses Kaliumsalzes kocht man 1 kg gepulverten Senfsamens in einem Kolben mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ kg Alkohol von 80 bis 85 Proc. so lange, bis etwa 250 g Alkohol abdestillirt sind, presst die Masse dann heiss aus und wiederholt die gleichen Operationen mit dem Rückstand. Der im Wasserbad scharf ausgetrocknete und zerriebene Presskuchen wird alsdann mit dem dreifachen Gewicht kalten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand in gleicher Weise mit der zweifachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt. Die gemischten Auszüge werden hierauf unter Zusatz von etwas

Baryumcarbonat zum Syrup eingedampft und dieser nach einander mit 1½ bis 2 kg und dann mit 1 kg Alkohol von 85 Proc. ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24stündigem Stehen filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle rührt man mit Alkohol von 75 Proc. zu einem dünnen Brei an, presst sie ab und krystallisirt sie wiederholt aus siedendem Alkohol von 84 bis 90 Proc. um. Ausbeute 0,5 bis 0,6 Proc. Die freie Myronsäure ist in Folge ihrer sehr geringen Beständigkeit kaum bekannt.

Das myronsaure Kalium: $C^{10}H^{18}KNS^2O^{10}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, kaum löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Es ist geruchlos, reagirt neutral und besitzt einen kühlend bitteren Geschmack. Beim Auflösen des myronsauren Kaliums in starker Salzsäure tritt als Zersetzungsproduct sofort Schwefelsäure auf; beim Kochen damit wird ausserdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Glycose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszug des weissen Senfs wird es in Glycose, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl gespalten:

$$C^{10}H^{18}KNS^2O^{10} = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^3H^5.NCS.$$

Emulsin, Hefe und Speichel bewirken diese Zersetzung nicht. Kalilauge vom specif. Gewicht 1,28 wirkt heftig auf das myronsaure Kalium ein und erzeugt Glycose, Ammoniak, Allylsenföl und Cyanallyl. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120° entsteht kein Allylsenföl, sondern es werden Schwefelwasserstoff, Schwefel, Cyanallyl und Ammoniak gebildet. Beim Erhitzen des Salzes mit wenig Barytwasser entwickelt sich Senföl unter Abscheidung von Baryumsulfat. Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit Silbernitratlösung, so entsteht neben Glycose allmälig ein weisser, käsiger Niederschlag der Verbindung [$C^3H^5.NCS + Ag^2SO^4$]. Letztere zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Silbersulfat, Senföl, Schwefelsilber und Cyanallyl.

Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13}$, wird aus der getrockneten Wurzel von *Ononis spinosa* dargestellt, indem man dieselbe mit Wasser auskocht, die Abkochung mit Bleiacetat ausfällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Schwefelblei reisst alles Ononin mit nieder; nach dem Auswaschen und Trocknen kann es dem Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Die bei dem Verdunsten der alkoholischen Auszüge sich ausscheidenden Krystalle sind schliesslich durch Umkrystallisation aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle zu reinigen. Das Ononin bildet farb- und geruchlose, bei 235° C. schmelzende, mikroskopische Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber, allmälig kirschroth werdender Farbe. Concentrirte Salpetersäure erzeugt unter Gelbfärbung Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Formonetin: $C^{24}H^{20}O^6$, beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin: $C^{29}H^{34}O^{12}$:

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{24}H^{20}O^6 + C^6H^{12}O^6 + H^2O$$
$$C^{30}H^{34}O^{13} + H^2O = C^{29}H^{34}O^{12} + CH^2O^2.$$

Das Formonetin bildet kleine, in Wasser und Aether fast unlösliche, in siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich mit concentrirter Schwefelsäure violett färben. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in Ameisensäure und krystallisirbares Ononetin: $C^{23}H^{22}O^6$, gespalten:

$$C^{24}H^{20}O^6 + 2H^2O = CH^2O^2 + C^{23}H^{22}O^6.$$

Das Ononetin krystallisirt in farblosen, kleinen, bei 120°C. schmelzenden Prismen, welche schwer in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Die ammoniakalische Lösung desselben färbt sich an der Luft allmälig dunkelgrün; Salzsäure scheidet daraus dunkelrothe Flocken ab. Mit Eisenchlorid färbt sich das Ononetin dunkelkirschroth, mit Braunstein und Schwefelsäure schön roth.

Das Onospin bildet farblose, mikroskopische, zu einer glänzenden Masse zusammentrocknende, bei 162° C. schmelzende Krystalle. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren zeigt es einen bitterlich-adstringirenden Geschmack. In kochendem Wasser, in Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Gegen Eisenchlorid und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononetin, in welches es auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Glycose, übergeht:

$$C^{29}H^{34}O^{12} = C^{23}H^{22}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Das amorphe, dem Glycyrrhizin ähnliche Ononid (Ononisglycyrrhizin): $C^{18}H^{22}O^{8}$ (?), und das anscheinend zu den Bitterstoffen gehörende, krystallisirbare Onocerin: $C^{12}H^{20}O$, welche sich beide neben Ononin in der Wurzel von *Ononis spinosa* finden, sind bis jetzt kaum bekannt.

Paridin: $C^{16}H^{28}O^{7} + 2H^{2}O$, und Paristyphnin: $C^{38}H^{64}O^{18}$, kommen in den Blättern und besonders in der Wurzel von *Paris quadrifolia* vor. Zu ihrer Darstellung erschöpft man die gepulverte, zuvor mit warmem, 2 Proc. Essigsäure enthaltendem Wasser ausgezogene Pflanze mit Alkohol von 85 Proc., concentrirt die erhaltene Tinctur, bis der Rückstand zu einer beim Erwärmen krystallinisch werdenden Gallerte erstarrt. Letztere liefert nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Paradin, wogegen das Paristyphnin in der Mutterlauge verbleibt. Diese neutralisirt man mit Ammoniak, fällt sie mit Gerbsäure, wäscht den nach einigen Tagen ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und digerirt ihn in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Das gerbsäurefreie, durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat hinterlässt beim Verdunsten ein Gemisch von Paridin, Paristyphnin und Fett, von denen letzteres durch Behandlung mit Aether, das Paridin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunstenlassen, wobei es auskrystallisirt, entfernt wird. Der Rückstand wird endlich in Alkohol gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und freiwillig verdunstet. Das Paridin bildet weisse, seidenglänzende, neutral reagirende Nadeln von kratzendem, nicht bitterem Geschmack. Es löst sich bei 15° C. in etwa 70 Thln. Wasser (nach anderen Angaben viel weniger), in 50 Thln. Alkohol von 94 Proc., kaum in Aether. Die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Glycose und harzartiges Paridol: $C^{26}H^{46}O^{9}$.

Das Paristyphnin ist ein gelblichweisses, amorphes, ekelhaft bitter und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Ammoniak, nicht aber in Aether. Durch heisse, verdünnte Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glycose und Paridin, bei weiterer Einwirkung wird letzteres alsdann in Paridol und Glycose gespalten (s. oben).

Phillyrin: $C^{27}H^{34}O^{11} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$, ist in der Rinde, weniger in den Blättern von *Phillyrea latifolia*, *Ph. angustifolia* und *Ph. media* enthalten. Zur Darstellung engt man die wässerige Abkochung der Rinde auf das vierfache Gewicht der angewendeten Rinde ein, klärt sie mit Eiweiss und versetzt sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction. Den nach 20 bis 30 Tagen gebildeten Absatz sammelt man, trocknet und pulvert ihn, um denselben mit

Alkohol von 55 Proc. auszukochen. Die Auszüge werden hierauf mit Thierkohle entfärbt, von Alkohol befreit und der Krystallisation überlassen. Das Phillyrin krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weissen, silberglänzenden, wenig bitter schmeckenden, bei 160° C. schmelzenden Schuppen. Es löst sich bei 9° C. in 1300 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol; in der Wärme ist es in jenen Lösungsmitteln leicht löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in krystallisirbares Phillygenin: $C^{21}H^{24}O^{6}$.

Dem Phillyrin nahe steht anscheinend ein Glycosid: $C^{26}H^{32}O^{11}$, welches sich in den Blättern einiger japanischer Oleaceen (*Olea fragrans*, *Forsythia suspensa* etc.) findet. Es bildet glänzende, bei 184° C. schmelzende Blättchen, die sich in 2000 Thln. kalten und in 8 Thln. siedenden Wassers lösen. In kaltem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in Aether und Petroleumäther ist es unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure nimmt bald eine purpurviolette Farbe an. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und einen amorphen Körper: $C^{20}H^{22}O^{6}$.

Phloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10} + 2H^{2}O$, findet sich in der Wurzelrinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaums, weniger reichlich in der Rinde des Stammes und der Zweige dieser Bäume, sowie in den Blättern des Apfelbaums. Zur Darstellung desselben kocht man die frische, nach dem Abschälen sogleich in Wasser gelegte Wurzelrinde des Apfelbaums mit schwachem Alkohol aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und überlässt den Rückstand der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Ausbeute 3 bis 5 Proc. Das Phloridzin bildet weisse, seidenglänzende, geruchlose, bitterlich-süss schmeckende, neutral reagirende Nadeln, welche wasserhaltig bei 108 bis 109° C. schmelzen, bei 130° C. wieder fest werden, um bei 170 bis 171° C. von Neuem zu schmelzen. Es löst sich in etwa 1000 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend. Beim Erhitzen auf 200 bis 235° C. geht es in dunkelrothes, amorphes Rufin: $C^{21}H^{20}O^{8}$, über, welches kaum löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aetzalkalien ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phloridzin mit gelber, bei mässiger Wärme in Roth übergehender Farbe. Die Lösungen des Phloridzins in Aetzalkalien absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich in Folge dessen rothbraun. Ammoniakgas wird von dem Phloridzin in einer Menge von 10 bis 12 Proc. absorbirt; es schmilzt dabei und erstarrt endlich zu einer farblosen Masse. An der Luft nimmt letztere zunächst eine gelbe, dann orange, purpurrothe und endlich blaue Farbe an, indem es in Phloridzeïn-Ammoniak: $C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}.NH^{3}$, übergeht:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + 3NH^{3} + 3O = C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}.NH^{3}.$$

Letzteres bildet eine amorphe, blaue, kupferglänzende Masse, die in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und durch Alkohol aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Essigsäure scheidet aus dieser Lösung das Phloridzeïn: $C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}$, als eine rothbraune, harzartige Masse ab. Eisenchlorid färbt die Lösung des Phloridzins dunkelviolett. Emulsin wirkt nicht auf Phloridzin ein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose (Phlorose) und in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^{5}$:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{15}H^{14}O^{5}.$$

Das **Phloretin** bildet weisse, süss schmeckende, bei 180° C. schmelzende, kleine Blättchen, welche sehr wenig in Wasser und in Aether, reichlich in Alkohol, Aetzalkalien und in Eisessig löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, und Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (siehe S. 1007), gespalten:

$$C^{15}H^{14}O^5 + H^2O = C^6H^6O^3 + C^9H^{10}O^3.$$

Als **Isophloridzin**: $C^{21}H^{24}O^{10}$, bezeichnet Rochleder ein dem Phloridzin sehr ähnliches Glycosid, welches in den Blättern des Apfelbaums enthalten sein soll. Nach Schiff ist das Isophloridzin jedoch identisch mit Phloridzin.

Piceïn: $C^{14}H^{18}O^7 + H^2O$, nennt Tanret ein Glycosid, welches in den frischen Trieben von *Pinus picea* zu 0,05 bis 0,3 Proc. vorkommen soll. Zur Darstellung des Piceïns werden diese Triebe mit Wasser, welches etwas $NaHCO^3$ (5 g pro Kilogramm der Triebe) enthält, extrahirt, dieser Auszug mit Bleiessig und das Filtrat des hierdurch erzeugten Niederschlags mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung ausgefällt. Letztere Fällung wird hierauf durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die erzielte Lösung mit Magnesia usta neutralisirt, zum dünnen Syrup eingedampft und dieser, nachdem in demselben noch ein Drittel seines Gewichts Magnesiumsulfat aufgelöst ist, durch Ausschütteln mit Essigäther von Piceïn befreit. Der nach dem Abdestilliren des Essigäthers verbleibende Rückstand ist mit kaltem absolutem Alkohol zu waschen und das Ungelöste schliesslich aus siedendem absolutem Alkohol umzukrystallisiren.

Das Piceïn krystallisirt in seidenglänzenden, bitterschmeckenden Nadeln, die mässig leicht in Wasser (1 : 50) und in Alkohol löslich sind. Wasserfrei schmilzt es bei 198° C. Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker und Piceol: $C^8H^8O^2$, gespalten:

$$C^{14}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^8H^8O^2.$$

Das Piceol schmilzt bei 109° C. Es löst sich in Wasser zu einer Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Mit Aetzalkalien liefert es krystallisirbare Verbindungen, die durch CO^2 zersetzt werden.

Populin: $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$ oder $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + 2H^2O$ (Benzoylsalicin), ist in der Rinde, den Knospen und in den Blättern von *Populus tremula*, *P. alba* und *P. graeca* enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft zum Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle werden ausgepresst und aus heissem Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid gebildet:

$$2C^{13}H^{18}O^7 + (C^7H^5O)^2O = 2C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + H^2O.$$

Das Populin bildet feine, weisse, süsslich schmeckende Nadeln, welche entwässert bei 180° C. schmelzen. Es löst sich bei 15° C. in 2400 Thln. Wasser und 100 Thln. absoluten Alkohols. An kochendem Wasser erfordert es 42 Thle. zur Lösung; auch von kochendem Alkohol, sowie von Eisessig wird es leicht gelöst, sehr wenig dagegen von Aether. Seine Lösungen sind linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Aus seiner Auflösung in kalter Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht scheiden sich allmälig Nadeln von Benzoylhelicin: $C^{13}H^{15}(C^7H^5O)O^7$, aus; beim Erwärmen werden dagegen Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin. Kalium-

dichromat und Schwefelsäure erzeugen viel Salicylsäurealdehyd. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Populin in Glycose, Benzoësäure und Saliretin: $C^{14}H^{14}O^{3}$ (s. Salicin); als intermediäres Product tritt hierbei, ebenso wie bei dem Salicin, Saligenin: $C^{7}H^{8}O^{2}$, auf. Von Emulsin wird es nicht angegriffen, wohl aber, unter Bildung von Glycose, Saligenin und Calciumlactat, wenn es mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung bleibt.

Quercitrin: $C^{21}H^{22}O^{12} + 2H^{2}O$, Quercitrinsäure, Quercimelin, findet sich in der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von *Quercus tinctoria*, in den Blättern der Rosskastanie, in den Weinblättern, in den Blättern von *Fraxinus exelsior*, im Hopfen, im Sumach, im Thee etc. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Quercitronrinde sechs Stunden lang mit 5 bis 6 Thln. Alkohol von 85 Proc. gekocht, der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols auf die Hälfte eingeengt, dann die Verunreinigungen, unter Zusatz von nicht zu wenig Eisessig, durch alkoholische (nicht überschüssige) Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat hierauf durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird alsdann mit Alkohol aufgenommen, aus der filtrirten Lösung das Quercitrin durch Wasser gefällt und der Niederschlag endlich noch vier- bis fünfmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Dem durch Bleiacetat erzeugten Niederschlag kann das noch beigemengte Quercitrin durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen werden. Das Quercitrin bildet schwefelgelbe, glänzende, geruchlose, in alkoholischer Lösung bitter schmeckende Nadeln oder Blättchen, welche bei 168° C. schmelzen. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Krystallwasser. Es löst sich in 2485 Thln. kalten und in 143 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol, besonders in absolutem, ist es leicht löslich, dagegen wird von Aether nur wenig aufgenommen. Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien lösen es leicht auf. Die wässerige und alkoholische Lösung des Quercitrins wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Durch Bleizucker und Bleiessig wird es ziemlich vollständig gefällt, jedoch lösen sich die Niederschläge in Essigsäure leicht auf. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird besonders Oxalsäure gebildet. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es Quercetin (s. unten) und brenzliche Producte. Emulsin ist ohne Einwirkung auf Quercitrin. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Isodulcit: $C^{6}H^{14}O^{6}$, und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$:

$$C^{21}H^{22}O^{12} + H^{2}O = C^{15}H^{10}O^{7} + C^{6}H^{14}O^{6}.$$

Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7} + 2H^{2}O$ (Meletin, Quercetinsäure), kommt fertig gebildet vor in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina* etc.), den Beeren von *Hippophaë rhamnoïdes*, dem Kernholz von *Rhus Cotinus* (Fisetholz), der Stammrinde des Apfelbaums, den Blättern und Blüthen der Rosskastanie, den grünen Theilen von *Calluna vulgaris*, den Theeblättern, den Weinblättern, dem Catechu etc. Bei der Spaltung von Robinin und Rutin durch verdünnte Säuren tritt es ebenso wie bei der des Quercitrins als Zersetzungsproduct auf. Zur Darstellung des Quercetins kocht man am geeignetsten die wässerige Lösung des Quercitrins mehrere Stunden lang mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich dann das Quercetin als schön gelbes, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes, geruchloses, bitter schmeckendes Pulver ab. Es ist wenig in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich. An kaltem, absolutem Alkohol erfordert es 229 Thle., an siedendem 18 Thle. zur Lösung. Aether löst nur sehr wenig davon auf, wogegen Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien es leicht mit goldgelber Farbe lösen. Es enthält 2 Mol. $H^{2}O$, die bei 100° C. entweichen. Bei raschem Erhitzen schmilzt es unzersetzt über 250° C.; bei höherer Temperatur sublimirt

es unter theilweiser Verkohlung. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine dunkelgrüne, beim Erwärmen in Roth übergehende Färbung hervor. Von kochender, wässeriger Salzsäure wird es nicht zersetzt; Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und wenig Pikrinsäure. Wird das Quercetin mit Kalihydrat bis zur starken Wasserstoffentwickelung geschmolzen, so enthält die Schmelze nur Phloroglucin (Querciglucin) und Protocatechusäure. Ob die von Hlasiwetz und Pfaundler durch kürzeres Schmelzen von Quercetin mit Kalihydrat gewonnenen Verbindungen, Quercimerinsäure: $C^8H^6O^5 + H^2O$, und Paradatiscetin oder Paradiscetin: $C^{15}H^{10}O^6$, wirklich chemische Individuen sind, ist noch zweifelhaft. Phloroglucin und Protocatechusäure entstehen schon aus dem Quercetin, wenn dasselbe mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird, oder wenn dasselbe mit wässeriger Kalilauge an der Luft steht (Herzig). Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei krystallisirbare Säuren, $C^{13}H^{12}O^5$ und $C^7H^8O^3$, gebildet, in saurer Lösung entsteht dagegen ein rother, mit Aetzalkalien sich grün färbender Körper, das Paracarthamin, welches leicht wieder in Quercitrin zurückverwandelt werden kann (?).

Wird das Quercetin mit Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol erhitzt, so geht es in Methylquercetin: $C^{15}H^6O^3(O.CH^3)^4$, über. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in langen, goldgelben, bei 156 bis 157° C. schmelzenden Nadeln, die sehr schwer in Alkohol löslich sind. Das entsprechend dargestellte Aethylquercetin: $C^{15}H^6O^3(O.C^2H^5)^4$, schmilzt bei 120 bis 122° C.; es ist dem Hexamethylquercetin sehr ähnlich.

Durch Kochen des Quercetins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das in Nadeln krystallisirende Acetylquercetin: $C^{15}H^6O^2(O.C^2H^3O)^4$, gebildet; Schmelzp. 189 bis 191° C. Durch Zutröpfeln von Brom (2 Mol.) zu dem in Eisessig suspendirten Quercetin wird anscheinend Dibromquercetin: $C^{15}H^8Br^2O^7$, erzeugt, welches in gelben, in absolutem Alkohol sehr schwer löslichen, bei 236 bis 237° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Rhinanthin: $C^{29}H^{52}O^{20}$ nach Ludwig, $C^{64}H^{56}O^{40}$ nach Phipson, ist in dem Samen von *Alectorolophus hirsutus*, *A. major*, *A. minor*, *Melampyrum cristatum*, *Euphrasia Odontites*, *Pedicularis palustris*, in den Stengeln und Blättern von *Antirrhinum majus* etc. enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die Samen von *A. hirsutus* mit Alkohol von 90 Proc. aus, verdampft den Auszug zum Extract, löst dieses in Wasser auf, filtrirt die Lösung durch ein feuchtes Filter und verdampft dieselbe abermals zum Syrup. Letzteren behandelt man alsdann mit einer reichlichen Menge absoluten Alkohols, fügt zum Filtrat Aether zu, giesst die nach tüchtigem Schütteln und längerem Stehen sich bildende obere, weniger gefärbte Schicht ab, wäscht die untere Schicht mit Aether-Alkohol nach und concentrirt die gemischten Flüssigkeiten im Wasserbad. Die beim Erkalten sich ausscheidenden braunen Krystalle von Rhinanthin sind schliesslich durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen. Das Rhinanthin bildet farblose, geruchlose, glänzende, bittersüss schmeckende Nadeln, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung desselben nimmt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure eine tief blaugrüne Färbung an. Beim Kochen mit verdünnten, wässerigen Mineralsäuren wird es in Glycose und schwarzbraunes Rhinanthogenin: $C^{12}H^{10}O^4$, gespalten.

Die Gegenwart von Rhinanthin, bezüglich der dasselbe enthaltenden Unkrautsamen im Brot verräth sich durch eine röthliche bis braunviolette Färbung desselben. Zum Nachweis des Rhinanthins im Mehl kocht man es mit Alkohol aus, versetzt den Auszug mit Salzsäure, kocht einige Zeit und

lässt alsdann erkalten. Beim Erkalten tritt bei Gegenwart von Rhinanthin eine mehr oder minder intensive Grünfärbung (nach Hartwich noch bei $^1/_{20}$ Proc.) ein. Schüttelt man alsdann diese mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung mit Chloroform, so färbt sich letzteres blau oder blaugrün. Zum Nachweis des Rhinanthins im Brot kocht man letzteres längere Zeit mit salzsäurehaltigem Alkohol und beobachtet die beim Erkalten des filtrirten Auszugs auftretende Färbung im Vergleich mit der, welche normales Brot unter den gleichen Bedingungen zeigt.

Robinin: $C^{25}H^{30}O^{16} + 5^1/_2 H^2O$(?), das Glycosid der Blüthen von *Robinia pseudacacia*, wird nach Zwenger und Dronke aus den frischen Acaciablüthen dargestellt, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die Auszüge zum Syrup verdunstet und diesen mit Alkohol heiss extrahirt. Von den auf diese Weise erhaltenen Tincturen wird der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden alsdann abgepresst, mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in heissem Wasser gelöst und aus der heissen Lösung durch Bleiacetat Farbstoffe etc. gefällt. Das entbleite Filtrat wird schliesslich abermals zur Krystallisation verdampft. Das Robinin bildet feine, gelbliche, bei 195° C. schmelzende, schwach adstringirend schmeckende Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen, und zwar mit gelber, auf Zusatz von Säuren verschwindender Farbe. In Ammoniak, wässerigen, kohlensauren und ätzenden Alkalien, sowie in siedendem Alkohol ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Eisenchlorid ruft eine dunkelbraune Färbung, Bleiessig eine gelbe Färbung hervor. Neutrales Bleiacetat bewirkt keine Fällung. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, und in Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7$ (s. oben). Emulsin wirkt nicht darauf ein.

Rubierythrinsäure: $C^{26}H^{28}O^{14}$, ist in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten. Zu ihrer Darstellung kocht man die Wurzel mit Wasser aus und fällt den Auszug zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses. Der zweite Niederschlag, welcher die Rubierythrinsäure enthält, wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Gemisch aus Schwefelblei und Rubierythrinsäure mit Wasser ausgewaschen und endlich mit Alkohol ausgekocht. Die stark eingeengten alkoholischen Auszüge versetzt man hierauf mit Wasser und wenig Barytwasser, filtrirt den entstandenen weissen Niederschlag ab und scheidet aus dem Filtrat durch weiteren Barytzusatz die Rubierythrinsäure als Baryumsalz in kirschrothen Flocken ab. Letzteres wird alsdann durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Fällen der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung mit Bleiessig in das Bleisalz verwandelt, dieses mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann, in starkem Alkohol suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten die Rubierythrinsäure in Krystallen aus, die nöthigenfalls noch durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser gereinigt werden können. Die Rubierythrinsäure bildet gelbe, seidenglänzende Prismen, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in absolutem Alkohol und in Aether löslich sind. In Benzol ist sie fast unlöslich. Aetzalkalien lösen sie mit dunkelrother Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt sie in Glycose und Alizarin: $C^{14}H^8O^4$ (s. S. 1053):

$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^8O^4.$$

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht die Rubierythrinsäure in Octacetylrubierythrinsäure: $C^{26}H^{20}O^6(O.C^2H^3O)^8$, über.

Letztere bildet hellgelbe, bei 230°C. schmelzende Nadeln, die schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Eisessig sind.

Ueber das Glycosid des Purpurins, welches neben Rubierythrinsäure in der Krappwurzel vorkommt, ist bis jetzt wenig bekannt. Es ist weit unbeständiger als die Rubierythrinsäure; schon beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50 bis 60°C. zerfällt es in Glycose und Purpurin: $C^{14}H^{8}O^{5}$ (siehe S. 1056), wogegen die Rubierythrinsäure hierdurch erst bei 100° C. gespalten wird.

Ausser der Rubierythrinsäure und dem Purpuringlycosid enthält die Krappwurzel nach Schunck und Marchlewski noch Rubiadinglycosid: $C^{21}H^{20}O^{9}$, welches in gelben, gegen 270° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Hydrolyse zerfällt dasselbe in Traubenzucker und Rubiadin: $C^{15}H^{10}O^{4}$, welches glänzende, gelbe, bei 290° C. schmelzende Nadeln bildet.

Das amorphe, gummiartige Rubian, welches Rochleder als die Muttersubstanz der Rubierythrinsäure ansieht, ebenso wie die Zersetzungsproducte desselben, die durch das Erythrozym, das Ferment des Krapps, gebildet werden, wie z. B. das Rubiafin, das Rubiagin, das Rubiadipin, die Rubiansäure, das Rubidehydran, das Rubihydran etc., sind vorläufig kaum als chemische Individuen zu betrachten. Das Gleiche gilt von den als Rubianin, Rubiacin, Rubiretin, Verantin, Xanthin, Chlorogenin etc. bezeichneten Krappbestandtheilen.

Das Munjistin: $C^{15}H^{8}O^{6}$ (Purpuroxanthincarbonsäure), kommt neben Purpurin in dem als Munjeet bezeichneten orientalischen Krapp (von *Rubia munjista*) vor. Es bildet glänzende, goldgelbe, sublimirbare, bei 231° C. schmelzende, tafelförmige Krystalle. Von kochendem Wasser und von Alkohol wird es leicht gelöst; auch in Aether, Chloroform und Eisessig ist es löslich. In Kalilauge löst es sich mit carmoisinrother Farbe. Bei 232 bis 233° C. zerfällt es in Kohlensäureanhydrid und Purpuroxanthin (s. S. 1055).

Rutin: $C^{25}H^{28}O^{15} + 2^1/_2 H^{2}O$ nach Zwenger und Dronke, $C^{27}H^{32}O^{16} + 2H^{2}O$ nach Schunck (Rutinsäure, Phytomelin, Melin), findet sich in den Blättern von *Ruta graveolens*, im Buchweizen und in den Kappern, den Blüthenknospen von *Capparis spinosa*. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete Gartenraute mit Essig $^1/_2$ Stunde lang, dampft den filtrirten Auszug auf ein kleines Volum ein und überlässt ihn längere Zeit der Ruhe. Das allmälig sich ausscheidende Rutin wird alsdann gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und diese zuvor mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Zusatz von Bleiacetat von fremden Stoffen befreit. Das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wird hierauf zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether gewaschen und endlich aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Rutin bildet hellgelbe, schwach glänzende, neutral reagirende, oberhalb 190° C. schmelzende Nadeln, welche bei 100° $^1/_2$ Mol. Wasser und bei 150 bis 160° C. den Rest des Krystallwassers verlieren. Es löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen, und zwar mit gelber Farbe, in kochendem Wasser und siedendem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Ammoniak und ätzende Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Eisenchlorid färbt die Lösung des Rutins dunkelgrün. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen desselben werden durch Bleiacetat gelb gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^{6}H^{14}O^{6}$, und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$ (s. S. 1567):

$$C^{27}H^{32}O^{16} + 3H^{2}O = C^{15}H^{10}O^{7} + 2C^{6}H^{14}O^{6}.$$

Mit dem Rutin ist das Sophorin, das Glycosid der chinesischen Gelbbeeren, der als Waifa bezeichneten unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica*, identisch. Dasselbe zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Isodulcit und Sophoretin (Quercetin).

Salicin: $C^{13}H^{18}O^{7}$, kommt in der Rinde vieler, jedoch nicht aller Weiden- und Pappelarten, besonders in *Salix pentandra*, *S. Helix* und *S. praecox*, vor. In geringer Menge findet es sich auch in den Blättern, jungen Zweigen und weiblichen Blüthen der Weiden, in den Blättern der Pappeln, in den Blüthenknospen von *Spiraea ulmaria*, sowie im Castoreum. Zur Darstellung desselben kocht man 3 Thle. zerkleinerter Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, dampft die Auszüge auf 9 Thle. ein, digerirt die Flüssigkeit 24 Stunden lang mit 1 Thl. geschlämmter Bleiglätte und verdunstet das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zum Syrup. Das allmälig auskrystallisirende Salicin wird alsdann gesammelt, von Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen möglichst befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, gereinigt. Das Salicin bildet weisse, dem rhombischen System angehörende Nadeln, Blättchen oder Prismen von bitterem Geschmack. Bei 15° C. löst es sich in 28 Thln. Wasser und in etwa ebenso viel Alkohol. In kochendem Wasser, siedendem Alkohol, wässerigen Aetzalkalien und in Eisessig ist es leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich. Seine Lösungen sind linksdrehend. Es schmilzt bei 201° C. und zerfällt bei höherer Temperatur in Glycosan und Saliretin (s. unten). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe; auf Zusatz von wenig Wasser scheidet diese Lösung unter Entfärbung einen rothen, pulverigen, als Rutilin bezeichneten Körper ab. Salpetersäure erzeugt je nach der Concentration, der Dauer und den Bedingungen der Einwirkung Helicin, Helicoïdin (s. unten), Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Salicin Salicylsäurealdehyd (s. S. 961), Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid. Eisenchlorid färbt die Lösung des Salicins braun. Durch Emulsin oder durch Speichel wird das Salicin in Glycose und Saligenin: $C^{7}H^{8}O^{2}$ (siehe S. 953), gespalten:

$$C^{13}H^{18}O^{7} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{7}H^{8}O^{2}.$$

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Salicin Glycose und Saliretin: $C^{14}H^{14}O^{3}$:

$$2C^{13}H^{18}O^{7} + H^{2}O = 2C^{6}H^{12}O^{6} + C^{14}H^{14}O^{3}.$$

Letztere Verbindung entsteht neben Salicylsäure und salicyliger Säure auch beim Kochen von Salicin mit starker Natronlauge. Schmelzende Aetzalkalien erzeugen Salicylsäure und Phenol (Salicon). Chlor führt das in Wasser suspendirte Salicin, je nach den Versuchsbedingungen, in Mono-, Di- und Trichlorsalicin über. Das in feinen Nadeln krystallisirende Monochlorsalicin: $C^{13}H^{17}ClO^{7} + 2H^{2}O$, schmilzt bei 154° C. Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Salicin in Wasser (1 : 20) wird Monobromsalicin: $C^{13}H^{17}BrO^{7} + 2H^{2}O$, gebildet. Letzteres krystallisirt in glänzenden, bei 170° C. schmelzenden Prismen, die leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Chlorjod führt das Salicin in wässeriger Lösung in Monojodsalicin: $C^{13}H^{17}JO^{7} + 2H^{2}O$, über, welches in weissen, bei 192° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Das Saliretin: $C^{14}H^{14}O^{3}$ oder $C^{6}H^{4}(OH)—CH^{2}.O.C^{6}H^{4}—CH^{2}.OH$, ist ein gelblichweisser, harzartiger, schmelzbarer Körper, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether ist. Concentrirte

Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe auf. Beim Behandeln mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat liefert das Saliretin weder Salicylsäurealdehyd noch Salicylsäure. Wird Saligenin mit Glycerin acht Stunden lang auf 100° erhitzt, so geht es in Salireton: $C^{14}H^{12}O^{3}$, über. Letzteres bildet farblose, bei 121,5° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser sind.

Das Helicin: $C^{13}H^{16}O^{7} + {}^{3}/_{4}H^{2}O$ (Glycosalicylaldehyd), wird erhalten, indem man 10 Thle. Salicin mit 80 Thln. Salpetersäure von 1,161 specif. Gewicht, welche etwas Untersalpetersäure enthält, in flachen Gefässen übergiesst, nach vier bis fünf Stunden die ausgeschiedenen Krystalle sammelt und dieselben aus Wasser umkrystallisirt. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Acetochlorhydrose: $C^{6}H^{7}ClO^{5}(C^{2}H^{3}O)^{4}$, und Salicylaldehydkalium: $C^{7}H^{5}O^{2}K$. Das Helicin bildet weisse, büschelförmige, schwach bitter schmeckende, bei 175° C. schmelzende Nadeln, welche bei 8° C. sich in 64 Thln. Wasser lösen. In kochendem Wasser und in erwärmtem Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Von Eisenchlorid wird es nicht gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe. Durch Einwirkung von Aetzalkalien, verdünnten Säuren und Fermenten zerfällt es in Glycose und Salicylaldehyd. Natriumamalgam führt es in Salicin über. Das Helicin trägt den Charakter eines Aldehyds. Mit Acetaldehyd condensirt es sich, bei Gegenwart von wenig Natronlauge, zu Glycocumarsäurealdehyd: $C^{15}H^{18}O^{7} + H^{2}O$, welcher in gelblichen Nadeln krystallisirt. Auch mit Aceton liefert das Helicin, unter den gleichen Bedingungen, Condensationsproducte.

Das Helicoïdin: $C^{26}H^{34}O^{14} + H^{2}O$, welches entsprechend dem Helicin (s. oben) durch Auflösen von Salicin in Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,091 gebildet wird, ist als eine Verbindung von Helicin mit Salicin: $[C^{13}H^{16}O^{7} + C^{13}H^{18}O^{7}]$, zu betrachten. Es bildet farblose, dem Helicin ähnliche Nadeln, die durch Emulsin in Glycose, Salicylaldehyd und Saligenin, durch verdünnte Säuren in Glycose, Salicylaldehyd und Saliretin gespalten werden.

Das Salicin hat zeitweilig als fiebertreibendes Mittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

Als Saponine oder Saponinsubstanzen fasst man eine grosse Zahl von glycosidischen Stoffen zusammen, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommen. Als gemeinsame Merkmale zeigen dieselben folgende Eigenschaften: die wässerigen Lösungen schäumen stark, schmecken kratzend, hindern fein vertheilte Stoffe am Absetzen und lösen rothe Blutkörperchen auf. Im gepulverten Zustand erregen die Saponine Niesen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Saponine mit gelber, allmälig in Roth, bisweilen auch in Violett und Blaugrün übergehender Farbe.

Ob die in ihrem Verhalten einander sehr ähnlichen Saponine Glieder einer homologen Reihe bilden, muss zur Zeit noch dahingestellt bleiben. Der Flückiger'schen Formel $C^{n}H^{2n-10}O^{18}$ würden sich vorläufig nur wenige Saponine einreihen lassen, z. B. das Chamälirin: $C^{36}H^{62}O^{18}$, der Wurzel von *Chamaelirium luteum*, einer nordamerikanischen Colchicacee, wogegen sich nach Kobert durch die Formel $C^{n}H^{2n-8}O^{10}$ eine ganze Reihe von Saponinsubstanzen ausdrücken lassen; $C^{17}H^{26}O^{10}$: Senegin, Quillaja-Sapotoxin, Struthiin, Githagin (siehe unten), Sapindus-Sapotoxin der Früchte von *Sapindus Saponaria*; $C^{18}H^{28}O^{10}$: Assamin der Samen von *Thea chinensis var. assamica*; $C^{19}H^{30}O^{10}$: Quillaja-Saponin, Quillajasäure, Polygalasäure, Herniaria-Saponin (siehe unten); $C^{20}H^{32}O^{10}$: Cyclamin (?), (siehe S. 1549),

Sarsaparill-Saponin (s. S. 1578); $C^{22}H^{36}O^{10}$: Sarsasaponin (s. S. 1578); $C^{26}H^{44}O^{10}$: Smilacin (s. S. 1577).

Eine, nach ihrem Vorkommen als Saponin, Githagin, Monninin, Monesin, Polygalin, Quillajin, Senegin, Struthiin bezeichnete Saponinsubstanz, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in den Sileneen, vor. Sie ist z. B. enthalten in der gewöhnlichen Seifenwurzel, der Wurzel von *Saponaria officinalis* (4 bis 5 Proc.) der levantinischen Seifenwurzel, der Wurzel von *Gypsophila Struthium* (14 Proc.), sowie in den Wurzeln mehrerer Dianthus-, Lychnis- und Silenearten. Sie kommt ferner vor in der Wurzel von *Polygala Senega* und von *Monnina polystachia*, in der Rinde von *Quillaja Saponaria* (8,8 Proc.) und von *Chrysophyllum glycyphlaeum* (Monesiarinde), in dem Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago* (6,5 Proc.), in den Früchten von *Sapindus Saponaria*, in den Wurzeln der Smilaxarten und wahrscheinlich noch in vielen anderen Pflanzen (z. B. *Anagallis arvensis*, *Arnica montana*, *Arum maculatum*, *Polypodium vulgare* etc.).

1. Saponin aus Seifenwurzel. Zur Darstellung desselben kocht man die zerkleinerte Seifenwurzel mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. aus, sammelt den aus den heiss filtrirten Auszügen nach 24 Stunden abgeschiedenen Niederschlag, wäscht ihn mit Aether und trocknet ihn. Eine weitere Reinigung des auf diese Weise gewonnenen Saponins kann derartig bewirkt werden, dass man dasselbe in wenig Wasser löst, es mit Aetzbaryt fällt und den Niederschlag, nach dem Auswaschen desselben mit Barytwasser, durch Kohlensäure zerlegt. Aus der auf diese Weise erhaltenen wässerigen Saponinlösung wird das Saponin, nach vorhergegangenem Eindampfen, durch Alkohol und Aether gefällt. Dieses Saponin bildet ein weisses Pulver, welches sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löst. Dem Saponin aus levantinischer Seifenwurzel, *Gypsophyla Struthium*, kommt nach Rochleder die Formel $C^{32}H^{54}O^{18}$, nach Kruskal $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$ zu. Ob dieses Saponin (Struthiin, levantinisches Sapotoxin) mit dem Saponin der Wurzel von *Saponaria officinalis* identisch ist, ist zweifelhaft.

2. Quillaja-Saponin, Quillajin: $C^{19}H^{30}O^{10}$ (nach Stütz). Zur Darstellung des Saponins aus Quillajarinde wird letztere dreimal je fünf Stunden lang mit Wasser ausgekocht, die Auszüge werden zur Extractconsistenz eingedampft und durch Austrocknen auf Porcellanplatten und Zerreiben in Pulverform gebracht. Das pulverige Extract ist hierauf wiederholt mit Alkohol von 80 Proc. am Rückflusskühler auszukochen, und das beim Erkalten ausgeschiedene Rohsaponin aus siedendem Alkohol von 90 Proc. umzukrystallisiren. Letztere Operation ist so oft zu wiederholen, bis das Saponin rein weiss erscheint. In letzterer Gestalt enthält es jedoch immer noch 2,4 Proc. Asche.

Dieses Saponin bildet ein weisses, amorphes, neutral reagirendes, geruchloses, im reinen Zustand geschmackloses Pulver, dessen Staub nicht zum Niesen reizt. Im reinen Zustand ist das Saponin nicht giftig. Das unreine (Quillajasäure, siehe unten, enthaltende) Saponin ist giftig, besitzt stark und anhaltend kratzenden Geschmack und reizt als Staub zum Niesen. In Wasser ist das Saponin leicht löslich. Kalter, starker Alkohol löst nur wenig davon auf; reichlicher wird es von kochendem Alkohol, gar nicht dagegen von Aether gelöst. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 wie Seifenwasser. Concentrirte Schwefelsäure löst es anfänglich mit rothgelber, allmälig in Roth und endlich in Blaugrün übergehender Farbe. Durch Bleizucker und durch Bleiessig wird es gefällt. Baryumhydroxyd erzeugt in concentrirter Lösung einen Niederschlag, nach

Stütz $2C^{19}H^{30}O^{10} + Ba(OH)^2$, welcher sich in Wasser, nicht aber in Barytwasser löst. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es allmälig in Glycose und in Sapogenin: $C^{14}H^{22}O^2$, gespalten. Bei Anwendung von Salzsäure findet nur eine unvollständige Spaltung statt; in Folge dessen treten gelatinöse Zwischenproducte (Saponetin) auf.

Das Sapogenin: $C^{14}H^{22}O^2$, Sapogenol, bildet farblose, glänzende, bei 256 bis 258° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es viel Essigsäure, wenig Buttersäure und einen mit dem Sapogenin isomeren, krystallisirbaren, bei 128° C. schmelzenden Körper.

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid lassen sich in dem Saponin 5 Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzen: $C^{19}H^{25}(C^2H^3O)^5O^{10}$. Durch Einwirkung von Barytwasser lässt sich aus letzterer Verbindung (Ueberführung in das Baryumsalz, siehe oben) reines, d. h. physiologisch unwirksames Saponin erhalten.

Quillajasäure: $C^{19}H^{30}O^{10}$, nennt Kobert die physiologisch wirksame, giftige Modification des Saponins, welche sich durch starken und anhaltend kratzenden Geschmack auszeichnet. Zur Darstellung der Quillajasäure werden die genügend concentrirten und nach dem Absetzen filtrirten, wässerigen Auskochungen der Quillajarinde mit neutralem Bleiacetat im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag (*Q*) wird gesammelt und mit Bleiacetat enthaltendem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrat durch ammoniakalische Bleiessiglösung keine Fällung mehr bewirkt wird. Hierauf wird der Niederschlag noch mit Alkohol ausgewaschen, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vollständig entbleit. Nach abermaligem Filtriren, nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Alkohol, dampft man die Flüssigkeit fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol auf und versetzt das Filtrat vor dem Erkalten mit der vierfachen Menge Chloroform. Nach abermaligem Filtriren scheidet man die Quillajasäure durch Zusatz von Aether im Ueberschuss ab und trocknet den flockigen Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Quillajasäure ist eine farblose, amorphe Masse, welche feuchtes Lackmuspapier schwach röthet. Der Staub derselben reizt zum Niesen. In Wasser ist sie leicht löslich, auch von Alkohol wird sie gelöst, nicht dagegen von Aether. Die alkoholische Lösung lässt sich mit dem fünffachen Volum Chloroform mischen, ohne dass Trübung eintritt. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Quillajasäure dunkelroth. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie gespalten in Glycose und einen dem Sapogenin ähnlichen Körper.

Aus dem Filtrat von obigem Bleiacetatniederschlag (*Q*) kann durch Bleiessig, nach längerem Stehen, eine weitere, sehr giftige Verbindung, das Quillaja-Sapotoxin: $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$ (nach Kruskal), gefällt werden. Ueber letzteres ist chemisch jedoch bisher nur wenig bekannt. Das aus diesem Bleiniederschlag entsprechend der Quillajasäure dargestellte Sapotoxin bildet ein weisses, amorphes, brennend und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. In verdünntem Alkohol löst es sich in der Wärme reichlich auf, ebenso in einem Gemisch aus 1 Thl. absolutem Alkohol und 4 Thln. Chloroform. Diese Lösungen reagiren neutral. Die wässerige Sapotoxinlösung schäumt stark. Concentrirte Schwefelsäure löst das Sapotoxin allmälig mit gelbrother Farbe.

3. **Saponine der Senegawurzel.** Aus der Wurzel von *Polygala Senega* sind von Atlass, entsprechend der Quillajasäure und dem Sapotoxin, zwei Stoffe isolirt worden, die Polygalasäure: $C^{19}H^{30}O^{10}$, und das Senegin: $C^{17}H^{26}O^{10}$ (nach Kruskal), $C^{32}H^{52}O^{17}$ (nach Funaro), welche in ihrem Verhalten mit ersteren Verbindungen grosse Aehnlichkeit zeigen.

4. **Saponin der Kornrade, Githagin, Agrostemma-Sapotoxin:** $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$, ähnelt dem Quillaja-Sapotoxin. Eine der Quillajasäure entsprechende Verbindung ist nach Kruskal in der Kornrade nicht enthalten. Um durch das Vorhandensein dieses Saponins (Githagins) die Kornrade im Mehl nachzuweisen, erhitzt man 500 g Mehl mit 1 Liter Alkohol von 85 Proc., filtrirt heiss, concentrirt den Auszug auf ein kleines Volum und scheidet daraus das Saponin durch absoluten Alkohol und etwas Aether ab. Der Niederschlag wird alsdann nach 12- bis 24stündigem Stehen gesammelt, zur Coagulation beigemengter Eiweissstoffe bei 100° C. getrocknet, hierauf in wenig kaltem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung das Saponin abermals durch absoluten Alkohol und Aether gefällt. Das abgeschiedene Saponin kennzeichnet sich durch seinen scharfen und kratzenden Geschmack, das Schäumen seiner wässerigen Lösung und seine reducirende Wirkung auf Silber- und Fehling'sche Kupferlösung, auf letztere besonders nach dem Kochen mit Salzsäure (Petermann).

Zum Nachweis von Kornrade etc. im Mehl kann nach Vogl auch das Verhalten desselben gegen eine Mischung von verdünntem Alkohol (von 70 Proc.) mit 5 Proc. Salzsäure dienen. Zu diesem Zweck erwärmt man 10 g des zu prüfenden Mehls mit 30 bis 40 ccm obiger Mischung in einem Reagensglas und beobachtet die Färbung, welche nach einigem Stehen das sich zu Boden setzende Mehl und die über demselben stehende Flüssigkeit zeigt. Reines Weizen- oder Roggenmehl bleibt bei dieser Behandlung völlig weiss, ebenso erscheint die Flüssigkeit gänzlich farblos, nur bei gröberen Mehlsorten nimmt letztere einen Stich ins Gelbliche an. Gersten- und Hafermehl geben eine strohgelbe, Erbsenmehl eine gesättigt gelbe Flüssigkeit; Kornrademehl und das Mehl des Taumellolchs (Samen von *Lolium temulentum*) färben dieselbe gesättigt orangegelb, Wicken- und Bohnenmehl schön purpurroth, Mutterkorn blutroth und Rhinanthin (vergl. S. 1569) grün.

Ein dem Saponin ähnliches Glycosid, Herniaria-Saponin: $C^{19}H^{30}O^{10}$ (v. Schulz), ist neben Methylumbelliferon: $C^9H^5(CH^3)O^3$, in dem Kraut von *Herniaria glabra* und *H. hirsuta* enthalten. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das mit Alkohol von 85 Proc. bereitete Extract mit Wasser zum Syrup angerührt und dieser mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wird dann aus heissem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Das hierdurch gewonnene Methylumbelliferon (Herniarin) bildet schwach cumarinartig riechende, bei 117 bis 118° C. schmelzende, farblose Krystalle.

Aus dem mit Aether ausgeschüttelten Extract lässt sich durch Fällung mit Alkohol das saponinartige Glycosid abscheiden und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol annähernd reinigen. Das hierdurch resultirende grauweisse, stark niesenerregende Pulver soll durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° C. in Glycose (?) und eine in Wasser unlösliche Verbindung, die aus Eisessig in farblosen, bei 290° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, Oxysapogenin: $C^{14}H^{22}O^3$, gespalten werden.

Zu den Saponinen scheint auch das Sapotin: $C^{29}H^{52}O^{20}$, nach G. Michaud, der Samenkerne von *Achras Sapota* zu gehören. Dasselbe bildet ein weisses,

krystallinisches, in Wasser und in heissem Alkohol lösliches Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Bei der Hydrolyse soll dasselbe in Glycose und unlösliches Sapotiretin: $C^{17}H^{32}O^{16}$, zerfallen.

Scillaïn findet sich neben anderen Stoffen in der Zwiebel von *Scilla maritima* s. *Urginea Scilla*. Zur Darstellung desselben digerirt man die zerkleinerten, getrockneten Meerzwiebeln ein bis zwei Tage mit Wasser, fällt den filtrirten Auszug mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und versetzt es nach dem Eindampfen mit Tanninlösung. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird hierauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit Zinkoxyd zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung abermals verdunstet. Das Scillaïn bildet ein gelbliches, amorphes, bitter schmeckendes Pulver, welches schwer löslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salzsäure löst es mit rother Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Glycose und ein in Aether lösliches Harz gespalten. Das Scillaïn wirkt ähnlich wie Digitalis.

Das Scillaïn ist vorläufig, ebenso wenig wie die von Merck als Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin bezeichneten Scillabestandtheile, als ein chemisches Individuum, sondern als ein Gemenge mehrerer Substanzen zu betrachten. Das Scillipikrin ist ein gelblichweisses, amorphes, bitter schmeckendes, in Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver. Das Scillitoxin bildet ein amorphes, zimmtbraunes Pulver, welches in Wasser und in Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth, concentrirte Salpetersäure blassroth. Das Scillin ist eine hellgelbe, krystallinische Masse, die schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und siedendem Aether ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt es rothbraun, concentrirte Salpetersäure in der Kälte gelb und beim Erwärmen dunkelgrün.

Ueber das Sinistrin: $C^6H^{10}O^5$, welches sich in der *Scilla maritima* in beträchtlicher Menge findet, s. S. 816.

Shikimipikrin: $C^7H^{10}O^3$ oder $C^{10}H^{14}O^4$, ist nach Eykman in den Früchten von *Ilicium religiosum* enthalten. Es bildet grosse, durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Krystalle von stark bitterem Geschmack, die leicht in Wasser löslich sind. Ausser dem Shikimipikrin enthalten diese Früchte ein bei 170° C. siedendes Terpen (Shikimen), Eugenol, Safrol, Protocatechusäure, Shikiminsäure (s. S. 1020) und Shikimin.

Shikimin (siehe S. 1534) nennt Eykman den giftigen Bestandtheil des falschen Sternanis, der Früchte von *Ilicium religiosum*. Dasselbe soll sternförmig gruppirte, farblose Nadeln bilden, die bei etwa 175° C. schmelzen. Das Shikimin löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. In Petroleumäther ist es unlöslich. Die chemische Natur des Shikimins ist nicht näher bekannt.

Sinalbin: $C^{30}H^{44}N^2S^2O^{16}$, ist neben wenig rhodanwasserstoffsaurem Sinapin (s. S. 1366) in den Samen des weissen Senfs enthalten. Das bei der Darstellung des Sinapins (s. S. 1366) gewonnene Rohsinalbin wird zur weiteren Reinigung mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, hierauf in wenig warmem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit starkem Alkohol gefällt und der Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Sinalbin bildet kleine, glänzende Nadeln, welche leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem (1 : 3,3) Alkohol von 85 Proc. löslich sind. In absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es nicht löslich. Durch die geringste Spur eines Alkalis

wird es intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend roth gefärbt. Beim Kochen mit Natronlauge liefert es Natriumsulfat und Rhodannatrium. In wässeriger Lösung zerfällt es durch Myrosin in Glycose, saures schwefelsaures Sinapin: $C^{16}H^{23}NO^5.H^2SO^4$, und Sinalbinsenföl: $C^7H^7O.NCS$:

$$C^{30}H^{44}N^2S^2O^{16} = C^6H^{12}O^6 + C^{16}H^{23}NO^5.H^2SO^4 + C^7H^7O.NCS.$$

Die gleiche Umwandlung erleidet das Sinalbin, wenn man den weissen Senfsamen mit Wasser anrührt. Silberlösung erzeugt in Sinalbinlösung nach einiger Zeit einen aus den Silberverbindungen des Sinapins und Sinalbinsenföls bestehenden Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt nach einiger Zeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Sinapinquecksilberchlorid: $C^{16}H^{23}NO^5, HCl + HgCl^2$, Sinapinquecksilbersulfat und Sinalbinsenföl besteht.

Das Sinalbinsenföl: $C^7H^7O.NCS$, Para-Oxybenzylsenföl: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2.NCS\ (1, 4)\end{cases}$, wird dem bei der Spaltung des Sinalbins durch Myrosin entstehenden Niederschlag durch Alkohol entzogen. Es bildet ein gelbes, scharf schmeckendes, blasenziehendes Oel, welches sich beim Erhitzen zersetzt. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Nach dem Erwärmen mit Natronlauge oder mit Ammoniak liefert es mit Eisenchlorid die Rhodanreaction.

Skimmin: $C^{15}H^{16}O^8$, ist in dem Holz und der Rinde von *Skimmia japonica* enthalten. Zur Darstellung desselben wird das alkoholische Extract mit wenig Wasser erwärmt, die wässerige Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt und die allmälig ausgeschiedenen krystallinischen Massen werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Das Skimmin bildet weisse, bei 210° C. schmelzende Nadeln, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Die alkalische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Skimmetin: $C^9H^6O^3$ (Umbelliferon?):

$$C^{15}H^{16}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^3.$$

Smilacin: $C^{26}H^{44}O^{10} + 2\frac{1}{2}H^2O$ nach von Schulz, $C^{40}H^{70}O^{18} + xH^2O$ nach Flückiger (Parillin, Pariglin, Parillinsäure), ist in der von verschiedenen Smilaxarten abstammenden Sarsaparillwurzel (0,18 bis 0,19 Proc.) enthalten. *Smilax aspera* und *S. China* enthalten kein Smilacin. Zur Darstellung desselben wird zerkleinerte Sarsaparillwurzel wiederholt mit erwärmtem Alkohol von 90 Proc. ausgezogen, die Auszüge bis zu einem Sechstel vom Gewicht der angewendeten Wurzeln abdestillirt und der Rückstand mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Rohsmilacin wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol von 20 bis 30 Proc. gewaschen und aus starkem Alkohol, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Das Smilacin bildet farblose, bei 177° C. schmelzende Blättchen oder Prismen, welche fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 20 Thln. kochenden Wassers sind. Die heiss bereitete wässerige Lösung erstarrt auf Zusatz von Alkohol zu einem Krystallbrei. Bei 25° C. löst es sich in 25 Thln. Alkohol von 96 Proc.; reichlicher noch ist es in kochendem Alkohol und in erwärmtem Chloroform löslich. Der Geschmack des Smilacins ist kaum kratzend, auch reizt der Staub desselben nicht zum Niesen: Unterschied vom Saponin —. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, allmälig in Kirschroth übergehender Farbe. Mit einem Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol zu gleichen Theilen färbt es sich in der Wärme grün, allmälig roth und endlich

braun. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose (?) und in krystallinisches, in Wasser unlösliches Parigenin: $C^{28}H^{42}O^{4}$ nach Flückiger, $C^{28}H^{46}O^{4}$ nach von Schulz, gespalten.

Sarsasaponin: $C^{22}H^{36}O^{10} + 2H^{2}O$ nach von Schulz, findet sich in den Mutterlaugen des Rohsmilacins (s. oben). Zur Gewinnung desselben versetzt man die durch Ausfällen mit Wasser von Smilacin möglichst befreiten Flüssigkeiten mit Bleiessig, wäscht den hierdurch erzeugten Niederschlag mit Bleiacetat enthaltendem Wasser aus, zerlegt ihn alsdann, nach dem Suspendiren in Wasser, durch $H^{2}S$, filtrirt das Schwefelblei von dem mit etwas Alkohol versetzten Liquidum ab, wäscht es aus und trocknet dasselbe. Durch wiederholtes Auskochen des gepulverten Schwefelbleiniederschlages, welcher die Hauptmenge des Sarsasaponins mit enthält, mit starkem Alkohol und Eindampfen dieser Auszüge resultirt das Sarsasaponin in Krystallen. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und mit Aether, und schliessliches Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol ist das Sarsasaponin weiter zu reinigen. Dasselbe bildet dünne, seidenglänzende, bei 220° C. schmelzende Nadeln von brennendem, kratzendem Geschmack. Der Staub reizt zum Niesen. Das Sarsasaponin ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Schwefelsäure und Alkohol, sowie bei der Hydrolyse verhält es sich wie das Smilacin.

Als Sarsaparill-Saponin: $C^{20}O^{32}O^{10} + 2\frac{1}{2}H^{2}O$, bezeichnet v. Schulz ein amorphes, dem Sarsasaponin sehr ähnliches Saponin der Sarsaparillwurzel.

Als Strophantin wird der gegen Herzleiden angewendete wirksame, chemisch jedoch vorläufig nur wenig charakterisirte Bestandtheil der Samen von *Strophantus hispidus* und *Str. Kombé* bezeichnet. Zur Darstellung des Strophantins werden die zuvor mit absolutem Aether oder mit Schwefelkohlenstoff entfetteten Strophantussamen mit Alkohol extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Gerbsäure im Ueberschuss gefällt. Der hierdurch erzielte graue Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit Wasser gewaschen, noch feucht mit Basisch-Bleiacetat im Ueberschuss gemischt, die Mischung bei mässiger Wärme ausgetrocknet und die Masse mit Alkohol extrahirt. Aus dem filtrirten Auszug ist das Blei durch $H^{2}S$ zu entfernen und die filtrirte Lösung nach dem Verjagen des $H^{2}S$ und Entfärben mit etwas Thierkohle zu verdunsten. Das Strophantin resultirt hierbei als blassgelbliche, amorphe Masse (Gerrard).

Nach Arnauld wird die wässerige, filtrirte Lösung des alkoholischen Extracts (siehe oben) mit einer kleinen Menge Bleiessig versetzt und dann mit Bleioxyd digerirt. Nach dem Filtriren wird die Lösung durch $H^{2}S$ entbleit, bei 50° C. zum dünnen Syrup eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind zu pressen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Das Strophantin bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder weisse, bei 185° C. schmelzende Blättchen von neutraler Reaction und intensiv bitterem Geschmack. Es löst sich bei 18° C. in 40 Thln. Wasser; in Alkohol ist es leicht löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Die Lösungen sind rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst das Strophantin mit rothbrauner, alsbald in Grün übergehender Farbe. Fügt man zur wässerigen Lösung des Strophantins eine Spur Eisenchlorid und darauf concentrirte Schwefelsäure, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der nach ein bis zwei Stunden schön dunkelgrüne Färbung annimmt. Durch letztere Reaction lassen

sich sehr kleine Mengen von Strophantin nachweisen. Durch Gerbsäure wird das Strophantin gefällt. Silbernitratlösung wird in der Wärme reducirt.

Seiner chemischen Natur nach scheint das Strophantin ein Glycosid zu sein. Nach Fraser kommt demselben die Formel $C^{20}H^{34}O^{10}$, nach Arnauld $C^{31}H^{48}O^{12}$ zu.

Dem Strophantin stehen in den Eigenschaften und in der Wirkung nahe das Ouabaïn und das Tanghinin.

Ouabaïn: $C^{30}H^{46}O^{12}$, bildet den wirksamen Bestandtheil des von den Somalis benutzten Pfeilgifts, aus Ouabaïoholz dargestellt. Zur Darstellung des Ouabaïns wird das Ouabaïoholz mit Wasser extrahirt, der Auszug mit Bleiacetat entfärbt und darauf durch H^2S entbleit. Die im Vacuum zum dünnen Syrup eingeengte Flüssigkeit wird alsdann mit dem sechsfachen Volum Alkohol von 85 Proc. aufgekocht und die erzielte Lösung verdunsten gelassen. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind aus Alkohol und aus Wasser umzukrystallisiren. Das Ouabaïn bildet farblose, glänzende, rechtwinklige Blättchen, die bei 200° C. schmelzen. Es löst sich bei 11° C. in 150 Thln. Wasser und in 27 Thln. Alkohol von 85 Proc. In absolutem Alkohol, Aether und Chloroform ist es unlöslich. Aus Wasser krystallisirt es mit 7 Mol. H^2O. Das Ouabaïn ist ein Glycosid.

Tanghinin: $C^{27}H^{44}O^{10}$ nach Arnauld, findet sich in den Früchten von *Tanghinia venenifera* (Madagascar). Zur Darstellung werden die mit Schwefelkohlenstoff entfetteten Früchte mit heissem Alkohol ausgezogen und die erzielte Lösung verdunstet. Farblose, bei 182° C. schmelzende Krystalle, die bei längerer Berührung mit Wasser eine dicke Gallerte bilden.

Syringin: $C^{17}H^{24}O^9 + H^2O$ (Ligustrin, Lilacin, Oxymethylconiferin: $C^{16}H^{21}O^8.OCH^3$), das Glycosid der Rinde von *Syringa vulgaris* und von *Ligustrum vulgare*, wird der im März gesammelten Rinde durch Auskochen mit Wasser entzogen. Zur Isolirung desselben fällt man die Auszüge mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und dampft es zum dünnen Syrup ein. Der nach 24 Stunden gebildete Krystallbrei wird abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und endlich aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Das Syringin bildet farblose, lange, geruch- und geschmacklose Nadeln, welche bei 110 bis 115° C. ihr Krystallwasser verlieren und bei 192° C. schmelzen. Von kaltem Wasser wird es schwer, von kochendem Wasser und von Alkohol leicht gelöst. In Aether ist es unlöslich. Das Syringin zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Coniferin. Wird die wässerige oder alkoholische Lösung desselben mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt, so färbt sie sich prächtig dunkelblau, bei grösserem Säurezusatz schön violett. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. Concentrirte Salzsäure löst es in der Kälte farblos, in der Kochhitze unter Abscheidung blauer Flocken mit hellvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und in amorphes, hellrosenrothes Syringenin: $C^{11}H^{14}O^4$. Letzteres ist als Oxymethylconiferylalkohol: $C^{10}H^{11}O^3.OCH^3$, zu betrachten; es verhält sich gegen Säuren ähnlich wie das Syringin.

Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat geht das Syringin in Glycosyringinsäure: $C^{15}H^{20}O^{10} + 2H^2O$, über. Letztere bildet farblose, bei 208 bis 214° C. schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt sie in Glycose und Syringinsäure: $C^9H^{10}O^5$. Letztere ist eine einbasische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 202° C. schmelzende Säure. Ihre Lösungen

werden durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Bei der trocknen Destillation ihres Baryumsalzes wird Dimethylpyrogallol: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)^2$, gebildet.

Chromsäure führt bei gewöhnlicher Temperatur das Syringin in Glycosyringinaldehyd: $C^{15}H^{20}O^9$, über; feine, glänzende, bei 162° C. schmelzende Nadeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Durch Emulsin oder durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt der Glycosyringinaldehyd in Glycose und Syringinaldehyd: $C^9H^{10}O^4$; vanillinartig riechende, bei 115,5° C. schmelzende Krystalle.

Ueber das amorphe Syringopikrin, welches das Syringin in der Rinde von *Syringa vulgaris* und wahrscheinlich auch in *Ligustrum vulgare* begleitet, sowie über das in Nadeln krystallisirende, in der Rinde von *Ligustrum vulgare* vorkommende Ligustron ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt.

Tampicin: $C^{34}H^{54}O^{14}$, welches in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Convolvulin (s. S. 1182) gleicht, ist in der Tampico-Jalape, der Wurzel von *Ipomoea simulans*, enthalten. Dasselbe wird in gleicher Weise wie das Convolvulin (s. S. 1182) gewonnen. Es bildet eine harzartige, leicht in Alkohol und Aether lösliche Masse. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Durch Kochen mit Aetzalkalien wird es in die amorphe Tampicinsäure: $C^{34}H^{60}O^{17}$, übergeführt; durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose und in krystallinische Tampicolsäure: $C^{16}H^{32}O^3$, gespalten.

Thujin: $C^{20}H^{22}O^{12}$, ist nach Rochleder und Kavalier neben Thujigenin: $C^{14}H^{12}O^7$, und amorpher chinoviger Säure: $C^{24}H^{38}O^5$, in sehr geringer Menge in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* enthalten. Um dasselbe zu gewinnen, extrahirt man die Blätter mit Alkohol, destillirt letzteren von den filtrirten Auszügen ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und fällt das Filtrat zunächst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig aus. Der erste Niederschlag (A) enthält das Thujin, der zweite (B) das Thujigenin. Den durch Bleizucker hervorgerufenen Niederschlag (A) löst man alsdann in verdünnter Essigsäure, fällt die filtrirte Lösung mit Bleiessig, zersetzt den entstandenen Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoff, kocht die Mischung auf und verdunstet das durch Kohlensäure von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat im Vacuum. Die ausgeschiedenen Thujinkrystalle sind endlich durch wiederholte Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Thujigenin wird aus obigem Bleiessigniederschlag (B) entsprechend dem Thujin gewonnen. Das Thujin bildet mikroskopische, citronengelbe, tafelförmige Krystalle, welche kaum in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Alkalien gelb gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und in gelbes, krystallinisches Thujetin: $C^{14}H^{14}O^8$, gespalten, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid tintenartig, durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird. Beim Kochen mit Barytwasser wird Thujin und Thujetin in krystallinische Thujetinsäure: $C^{28}H^{22}O^{13}$, verwandelt.

Das Thujigenin: $C^{14}H^{12}O^7$, bildet mikroskopische, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, deren alkoholische Lösung durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird.

Vincetoxin: $C^{16}H^{12}O^6$, kommt nach Tanret in der Asclepiasrinde (*A. Vincetoxicum*) in einer wasserlöslichen und einer wasserunlöslichen Form vor. Zur Darstellung vermischt man das Rindenpulver mit dünner Kalkmilch, laugt

mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Chlornatrium oder mit Chlorcalcium, wäscht den Niederschlag mit Kochsalzlösung und extrahirt ihn nach dem Trocknen mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird hierauf mit Thierkohle behandelt, verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung so lange mit Aether versetzt, als hierdurch etwas ausfällt, und dann mit dem halben Volum Wasser geschüttelt. Die untere Schicht soll dann das wasserlösliche, die obere Schicht das wasserunlösliche Vincetoxin enthalten. Das wasserlösliche Vincetoxin ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether ist. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen und erstarrt bei genügender Concentration dabei zu einer Gallerte. Es zersetzt sich bei 130° C. Das wasserunlösliche Vincetoxin ist leicht in Alkohol, Chloroform und Aether löslich. In Wasser löst es sich nur bei Gegenwart des wasserlöslichen Vincetoxins. Es schmilzt schon bei 59° C.

Xanthorhamnin: nach Liebermann und Hoermann $C^{48}H^{66}O^{29} + xH^2O$ (Rhamnin, α-Rhamnegin, Rhamnegin), findet sich in den Avignonkörnern (von *Rhamnus infectoria*), in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina*, *Rh. oleoïdes* und *Rh. saxatilis*), sowie in den Früchten von *Rhamnus tinctoria* und *Rh. cathartica*. Zur Darstellung des Xanthorhamnins kocht man die zerstossenen Gelbbeeren einen Tag lang mit der dreifachen Menge Alkohol von 90 Proc., filtrirt heiss und presst den Rückstand aus. Den erhaltenen alkoholischen Auszug lässt man absetzen und giesst ihn wiederholt von dem sich ausscheidenden braunen Harz ab, bis sich nach zwei bis drei Tagen Xanthorhamnin in gelben, blumenkohlartigen Massen ausscheidet. Letztere werden gesammelt, die alkoholische Mutterlauge durch mehrmaliges theilweises Abdestilliren des Alkohols langsam concentrirt und von Neuem der Ruhe überlassen, so lange noch Abscheidungen von gelbem Xanthorhamnin stattfinden. Das ausgeschiedene Xanthorhamnin wird gepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nadeln, die 2 Mol. Krystallalkohol enthalten: $C^{48}H^{66}O^{29} + 2C^2H^5.OH$, welcher erst bei 130° C. entweicht. Es ist geruch- und geschmacklos und von neutraler Reaction. In Wasser und in verdünntem Alkohol ist es sehr leicht löslich; Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen fast gar nichts davon auf. In absolutem Alkohol ist es nur in der Wärme reichlich löslich. Die wässerige Lösung besitzt eine goldgelbe, die alkoholische ein blassgelbe Farbe; Eisenchlorid ruft darin eine dunkelbraune Färbung hervor. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, und in Rhamnetin: $C^{16}H^{12}O^7$.

Rhamnetin: $C^{16}H^{12}O^7$ (Chrysorhamnin), kommt bereits fertig gebildet in den persischen Gelbbeeren neben Xanthorhamnin vor; es bildet den gelb färbenden Bestandtheil derselben. Zur Darstellung des Rhamnetins erhitzt man am geeignetsten eine Lösung von 100 g Xanthorhamnin in 700 g Wasser ein bis zwei Stunden lang mit einem Gemisch aus 30 g Schwefelsäure und 60 g Wasser. Das Rhamnetin ist ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches fast unlöslich in Wasser ist. Von Alkohol und Aether wird es in etwas beträchtlicherer Menge gelöst. Aetzalkalien lösen es leicht mit intensiv gelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Rhamnetins braungrün; Bleiacetat verursacht darin eine orangegelbe, Kalk- und Barytwasser eine rothbraune Fällung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure. Mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge färbt es schön canariengelb, mit Eisensalzen gebeizte schwarz.

Nach **Herzig** ist das Rhamnetin, welches anscheinend auch in der Rinde von *Rhamnus purshiana*: Cascarin, vorkommt, als Methylquercetin: $C^{15}H^9O^6(O.CH^3)$, anzusehen. Durch Erhitzen mit KOH und Jodmethyl geht es in Tetramethylquercetin (s. S. 1568) über.

β-Rhamnin oder β-Rhamnegin ist ein zweites, neben dem Xanthorhamnin in den Gelbbeeren enthaltenes, sehr leicht zersetzbares, bisher wenig bekanntes, gelb gefärbtes Glycosid genannt worden, welches sich aus dem bei 30 bis 40° C. bereiteten wässerigen Auszug der Gelbbeeren allmälig als Pulver abscheidet. Dasselbe scheint eine Verbindung gleicher Molecüle Xanthorhamnin und Quercitrin zu sein.

Zur Gruppe der Glycoside gehören auch die nachstehenden, bisher nur sehr wenig studirten Verbindungen, deren Spaltungsproducte (Spp.) vorläufig kaum bekannt sind: Das krystallisirbare Araliin der Rinde von *Aralia spinosa*, Spp.: Zucker und Aralietin; die fettähnliche Atractylsäure (Atractylin, Carlininsäure) der Wurzel von *Atractylis gummifera* s. *Carlina gummifera*, Spp.: Glycose, Kaliumbisulfat und Valeriansäure; das abführend wirkende Baptisin der *Baptisia tinctoria*; das syrupförmige Boldoglycosid: $C^{30}H^{52}O^8$, der Blätter von *Boldea fragrans*, Spp.: Glycose und ein in Wasser unlöslicher Syrup, bei Anwendung von Salzsäure tritt auch CH^3Cl auf; das krystallisirbare Calycanthin: $C^{25}H^{28}O^{11}$, der verschiedenen Theile des Gewürzstrauches, *Calycanthus floridus*; das amorphe Camellin: $C^{53}H^{84}O^{19}$, der Samen von *Camellia japonica*; das nadelförmige Catalpin der Frucht und der Rinde von *Catalpa bignonioides*; das harzartige Chiratin: $C^{26}H^{48}O^{15}$, welches sich neben der syrupartigen Opheliasäure: $C^{13}H^{20}O^{10}$, in den Stengeln von *Ophelia Chirata* findet, Spp.: Chiratogenin, Opheliasäure und Glycose; das Cuscutin des *Cuscuta epithymum*; das Cyclopin: $C^{25}H^{28}O^{13} + H^2O$ und das Oxycyclopin: $C^{25}H^{30}O^{16}$, des von einer Cyclopia abstammenden Cap- oder Buschthees, Spp.: Glycose und Cyclopiaroth: $C^{19}H^{22}O^{10}$, bezüglich Oxycyclopiaroth: $C^{19}H^{22}O^{12}$; das Danaïn: $C^{14}H^{14}O^5$, der Wurzel von *Danaïs fragrans*, Spp.: Zucker und harziges Danaïdin: $C^{22}H^{20}O^6$; das amorphe Dulcamarin: $C^{22}H^{34}O^{10}$, der Stengel von *Solanum Dulcamara*, Spp.: Glycose und harzartiges Dulcamaretin: $C^{16}H^{26}O^6$; das amorphe, schwach gelblich gefärbte Eurybin aus *Eurybia moschata*; das amorphe Fragarianin der Wurzel von *Fragaria vesca*, Spp.: Glycoside und rothes Fragarin; das amorphe Gastrolobin der Blätter und jungen Zweige von *Gastrolobium bilobum*; das pulverförmige Globularin: $C^{30}H^{44}O^{14}$, welches sich neben amorphem Globularescin und amorpher Globularitannsäure in den Blättern von *Globularia Alypum* und *G. vulgaris* findet, Spp.: Glycose, Globularetin: $C^{12}H^{14}O^3$, und Paraglobularetin: $C^{12}H^{16}O^4$*); die amorphe Glycolignose: $C^{30}H^{46}O^{21}$, des Tannenholzes, Spp.: Glycose und Lignose: $C^{18}H^{26}O^{11}$; die körnige, gelbrothe Glycodrupose: $C^{24}H^{36}O^{16}$, der Concretionen in den Birnen, Spp.: Glycose und Drupose: $C^{12}H^{20}O^8$; die Helianthsäure der Samen von *Helianthus annuus*; das bei 228° C. schmelzende Hydrangin: $C^{34}H^{25}O^{11}$ (?), der wirksame Bestandtheil von *Hydrangea arborescens*; das harzartige, abführend wirkende Leptandrin der *Leptandra virginiana*; das krystallisirbare Linamarin der Keime von *Linum usitatissimum*, welches bei

---

*) Nach Heckel und Schlagdenhauffen kommt dem Globularin die Formel $C^{15}H^{20}O^8$, dem Globularetin die Formel C^9H^6O zu. Durch Kochen mit Kalilauge soll letzteres in Zimmtsäure: $C^9H^8O^2$, übergehen, die auch als solche in den Globulariaarten vorkommen soll.

der Einwirkung von Leinsamenemulsion und von verdünnten Säuren Cyanwasserstoff entwickelt; das krystallisirbare, stark tetanisch wirkende Laurotetanin, welches sich in einigen javanischen Lauraceen findet, scheint ein Alkaloid zu sein (Erdmann'sches Reagens löst dasselbe mit indigblauer Farbe); das krystallinische Melanthin: $C^{20}H^{30}O^{7}$, der Samen von *Nigella sativa* (nach von Schulz ein Saponin der Formel $C^{29}H^{50}O^{10}$), Spp.: Glycose und harzartiges Melanthigenin: $C^{14}H^{23}O^{2}$; das amorphe Neriodorin und das amorphe Neriodoreïn der Stamm- und Wurzelrinde von *Nerium odorum*; das harzartige Persicin der Blüthen von *Pyrethrum roseum*, des persischen Insectenpulvers; das amorphe Pinipikrin: $C^{22}H^{36}O^{11}$, der Fichtennadeln und der grünen Theile von *Thuja occidentalis*, Spp.: Glycose und Ericinol (s. S. 1551); die amorphe Pachymose: $C^{10}H^{24}O^{14}$, der *Pachyma pinctorum*, eines chinesischen Schwammes (die Pachymose der *Pachyma Cocos* ist ein Kohlehydrat, welches bei der Hydrolyse nur Traubenzucker liefert); das amorphe Sabbatin der Wurzel von *Sabbatia Ellioti*; das nadelförmige Teucrin: $C^{21}H^{24}O^{11}$, des *Teucrium fruticans*; das krystallinische, bei 170° C. schmelzende Thevetin: $C^{54}H^{84}O^{24} + 3H^{2}O$, der Samen von *Thevetia nereïfolia*, Spp.: Glycose und amorphes Theverisin: $C^{48}H^{70}O^{17} + 2H^{2}O$; das Tiliacin der Lindenblätter; das nadelförmige Urechitin: $C^{28}H^{42}O^{8} + H^{2}O$, welches neben dem krystallinischen, giftigen Urechitoxin: $C^{13}H^{20}O^{5}$, in den Blättern von *Urechitis suberecta* enthalten ist; das gelbe, krystallinische Violaquercetin: $C^{42}H^{24}O^{24}$, des Krauts von *Viola tricolor*, Spp.: Quercetin und Glycose etc.

Q. Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Als „Pflanzen- und Thierfarbstoffe" sollen im Nachstehenden eine Anzahl pflanzlicher und thierischer Producte besprochen werden, welche einestheils die Färbung gewisser Pflanzen und Thiere oder einzelner Theile derselben bedingen, anderentheils, welche die Fähigkeit besitzen, diese Färbung anderen Stoffen, wie z. B. Papier, Baumwolle, Wolle, Seide, in mehr oder minder intensiver und charakteristischer Weise mitzutheilen. Diese Farbstoffe kommen grösstentheils bereits fertig gebildet in den betreffenden Pflanzen- oder Thierorganen vor — Pigmente —, zum Theil werden sie jedoch auch erst aus Stoffen, die an sich ungefärbt sind — Chromogenen —, durch Einwirkung von Fermenten oder von Agentien gebildet. Ihrer Elementarzusammensetzung nach bestehen die Pflanzen- und Thierfarbstoffe meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, einzelne derselben enthalten jedoch auch Stickstoff und vielleicht auch Phosphor. Ihr chemischer Charakter ist meist der einer schwachen Säure, und zwar scheint die Mehrzahl derselben ihrer Constitution nach zu der Gruppe der aromatischen Verbindungen zu gehören. In Berührung mit Licht, besonders bei Gegenwart von feuchter Luft, erleiden sie fast ausnahmslos eine Zersetzung; sie verblassen oder verbleichen in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff. Chlor und andere oxydirend wirkende Agentien rufen unter Zerstörung des

Farbstoffs ähnliche Erscheinungen hervor. Mehrere Farbstoffe verbleichen auch, wenn sie der Einwirkung reducirender Agentien, wie des Schwefelwasserstoffs, des nascirenden Wasserstoffs, der schwefligen Säure etc., ausgesetzt werden. In letzterem Fall findet jedoch gewöhnlich keine Zerstörung des Farbstoffs, sondern meist nur eine vorübergehende, häufig schon durch Einwirkung der Luft wieder aufgehobene Entfärbung statt. Beim Schütteln mit Thierkohle werden die Lösungen vieler Farbstoffe, besonders bei Gegenwart einer geringen Menge einer freien Säure, mehr oder minder vollständig entfärbt. Viele der Pflanzen- und Thierfarbstoffe liefern mit Thonerdehydrat in Wasser unlösliche Verbindungen, sogenannte Farbenlacke (vergl. I. anorgan. Theil, S. 853), andere bekunden ihre saure Natur auch dadurch, dass sie mit Blei- und Zinnoxyd unlösliche, zum Theil sehr schön gefärbte Verbindungen eingehen. Bei ihrer technischen Anwendung als Färbematerial gelangen die Farbstoffe meist nicht als chemische Individuen zur Benutzung, sondern es dienen gewöhnlich dazu die im Handel befindlichen, nicht selten Gemenge mehrerer Pigmente enthaltenden Rohdroguen. Ein Theil der Farbstoffe vermag sich direct auf der pflanzlichen oder thierischen Faser zu fixiren, d. h. dieselbe unmittelbar bleibend zu färben: substantive Farben, ein anderer Theil dagegen bedarf, um sich darauf dauernd zu fixiren, noch eines Fixirungsmittels, welches sowohl mit der Faser, als auch mit dem Farbstoff sich zu verbinden vermag. Letztere Art von Pigmenten pflegt man als adjective Farben, die sie auf den Geweben fixirenden Bindemittel als Beizen oder Mordants zu bezeichnen. Als Beizen dienen z. B. Aluminium-, Zinn-, Blei-, Eisen-, Quecksilbersalze.

Während sich das Färben mit adjectiven Farbstoffen ohne Weiteres chemisch — auf Bildung von sogenannten Farblacken beruhend — erklären lässt, sind bezüglich des Färbens mit substantiven Farbstoffen die Ansichten noch getheilt, indem die einen das directe Haften des Farbstoffs auf der Faser mechanisch — durch Massenanziehung, Attraction — zu erklären suchen, während andere in dem Färbereiprocess das Resultat chemischer Wechselwirkung zwischen Faser und Farbstoffen erblicken. Keine dieser beiden Ansichten ist jedoch im Stande, alle Erscheinungen des Färbereiprocesses zu erklären.

Die Mehrzahl der Farbstoffe zeigt in ihren wässerigen oder alkoholischen Lösungen im Spectroskop einen oder mehrere charakteristische Absorptionsstreifen (vergl. Chlorophyll).

Alkannin: $C^{15}H^{14}O^4$ (Alkannaroth, Anchusin, Anchusasäure, Pseudoalkannin), welches in der Wurzel von *Anchusa tinctoria* enthalten ist (5 bis 6 Proc.), wird aus derselben dargestellt, indem man die Wurzel mit Petroleumäther extrahirt, den Auszug durch Destillation von dem Lösungsmittel befreit, den Rückstand in verdünnter Kalilauge löst, die indigblaue, filtrirte Lösung mit Aether, der eine zwiebelroth gefärbte Substanz aufnimmt, ausschüttelt und aus der alkalischen Flüssigkeit alsdann den Farbstoff durch

Einleiten von Kohlensäureanhydrid abscheidet. Der entstandene Niederschlag wird zur weiteren Reinigung abermals in Kalilauge gelöst, hierauf von Neuem durch Kohlensäureanhydrid oder besser durch Salzsäure abgeschieden, alsdann gesammelt, ausgewaschen, in Aether gelöst und die Lösung endlich verdunstet. Das Alkannin bildet eine dunkelbraunrothe, leicht zerreibliche, metallisch glänzende Masse, welche unter 100° C. erweicht, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu haben. In Wasser ist es unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in fetten Oelen, löst es sich mit schön rother Farbe, wenn auch nicht gerade leicht, auf. Am besten wird es von Chloroform und Eisessig gelöst. Von Ammoniak und wässerigen Aetzalkalien wird es mit schön blauer Farbe leicht gelöst. Auch mit den ätzenden alkalischen Erden geht es blaue, in Wasser jedoch wenig lösliche Verbindungen ein. Die alkoholische Alkanninlösung wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker, graublau, durch ammoniakalische Chlorbaryumlösung blau, durch Zinnchlorür carmoisinroth und durch Quecksilberchlorid fleischfarben gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alkannin mit amethystrother Farbe. Von concentrirter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt. Durch längeres Kochen seiner alkoholischen Lösung wird das Alkannin zersetzt; es scheidet sich Alkannagrün als ein schwarzgrüner, in Alkohol und Aether mit grüner Farbe löslicher Körper ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Alkannin Methylanthracen: $C^{14}H^{9}.CH^{3}$.

Das käufliche Alkannin, welches zum Rothfärben von Oel und Fett Verwendung findet, ist eine harz- oder salbenartige Masse, die durch Erschöpfen der Alkannawurzel mit Petroleumäther und Abdestilliren des Lösungsmittels erhalten wird.

Als Aspergillin wird der schwarze Farbstoff bezeichnet, welcher in den Sporen von *Aspergillus niger* enthalten ist. Dieser Farbstoff lässt sich jenen Sporen durch Digestion mit schwach ammoniakhaltigem Wasser entziehen und sich alsdann aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abscheiden. Das Aspergillin bildet ein schwarzes, amorphes Pulver, welches in Wasser und sonstigen neutralen Lösungsmitteln fast unlöslich, in verdünnter Alkalilösung dagegen leicht löslich ist. In seinem Verhalten zeigt es eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Haematin (s. dort).

Baumwollensamenölblau: $C^{17}H^{24}O^{4}$, bildet sich bei fünf- bis sechsstündigem Erwärmen des fetten Baumwollensamenöls (siehe S. 630) mit 3 bis 4 Proc. concentrirter Schwefelsäure. Nach dem Vermischen der Schwefelsäurelösung mit Wasser scheidet sich der Farbstoff in blauschwarzen Flocken ab, die durch Waschen mit Wasser und Petroleumäther gereinigt werden. Der Farbstoff bildet eine amorphe Masse, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Zersetzung mit Purpurfarbe.

Bixin: $C^{28}H^{34}O^{5}$ (Orellin, Orleanroth), findet sich im Orlean, einem Farbenmaterial, welches aus dem Mark oder dem zerriebenen Fruchtfleisch dargestellt wird, das die Fruchtkapsel des in Ost- und Westindien wild wachsenden Orleanbaums, *Bixa Orellana*, anfüllt. Zur Gewinnung des Orleans werden die Früchte entschält, das Mark und die darin eingebetteten Samen mit Wasser zerrieben, die Masse 8 bis 10 Tage der Gährung überlassen, alsdann durch Siebe colirt und nach dem Absetzen der breiige, rothe Bodensatz zu einer teigigen Masse eingedampft. Zur Darstellung des Bixins digerirt man 1,5 kg des käuflichen, von Blättern gereinigten Orleans bei 80° C. mit 2,5 kg Alkohol von 80 Proc. unter Zusatz von 150 g calcinirter Soda, filtrirt

warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht denselben nochmals mit $1\frac{1}{2}$ kg Alkohol von 60 Proc. heiss aus. Die mit einander gemischten Auszüge werden mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser versetzt und mit concentrirter Sodalösung vollständig ausgefällt. Der aus Bixinnatrium: $C^{28}H^{33}NaO^5 + 2H^2O$, bestehende, krystallinische Niederschlag wird alsdann abgepresst, in Alkohol von 60 Proc. bei 70 bis 80° C. gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit Wasser und Sodalösung ausgefällt. Das derartig gereinigte Bixinnatrium wird mit verdünntem Alkohol zum Brei angerieben, mit starker Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Bixin gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Das Bixin bildet dunkelrothe, metallglänzende, bei 175 bis 176° C. schmelzende, mikroskopische Blättchen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig sind. Von kochendem Alkohol und von Chloroform wird es in reichlicherer Menge gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit kornblumenblauer Farbe; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein schmutzig dunkelgrüner Niederschlag ab. Dieses Verhalten dient zur Erkennung von Orlean und von Bixin. Concentrirte Salpetersäure, ebenso Kaliumpermanganat führen das Bixin in Oxalsäure über. Beim Glühen mit Zinkstaub liefert es Meta-Xylol, Meta-Aethyltoluol und ein bei 270 bis 280° C. siedendes Oel: $C^{14}H^{14}$. Das Bixin trägt den Charakter einer schwachen Säure; die Natrium-, Kalium- und Ammoniumverbindung ist krystallinisch, das Calcium- und Baryumsalz amorph und in Wasser unlöslich. Seine alkoholische Lösung wird durch die meisten Metallsalze gefällt.

Die Filtrate von rohem Bixinnatrium enthalten noch einen amorphen, gelbrothen Farbstoff — amorphes Bixin —, welcher auf Zusatz von Salzsäure gefällt wird. Dasselbe verhält sich dem krystallinischen Bixin sehr ähnlich, verkohlt jedoch oberhalb 200° C., ohne vorher zu schmelzen.

Blumenfarbstoffe. Die Natur der Farbstoffe, welche die zum Theil prachtvollen Farben der Blumen bedingen, ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt. Es ist unbekannt, ob alle gleichfarbigen Blumen denselben Farbstoff enthalten, und ob die verschiedenen Farben vielleicht nur Modificationen oder Umsetzungsproducte eines und desselben Grundstoffs sind. Die Blumenfarbstoffe kommen nur selten in fester Form, d. h. in Gestalt von kleinen, gefärbten Körnchen in den betreffenden Blumen vor, meist sind sie gelöst im Zellsaft in denselben enthalten. Durch Wasser oder Alkohol, weniger durch Aether können sie den Blumen entzogen werden.

Blumenblau, Anthocyan, Anthocyanin, Cyanin, vielleicht identisch mit dem blauen Farbstoff mancher Beeren und Früchte, findet sich in den blauen Blumenblättern der Kornblumen, Veilchen, Iris, Rittersporne, Gentianen etc. Um das Blumenblau zu gewinnen, zieht man jene Blumen mit heissem Alkohol aus, verdampft die Lösung bei Luftzutritt, extrahirt den Rückstand mit Wasser und fällt den Auszug mit Bleizucker. Der grüne Niederschlag wird hierauf in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus der Lösung der Farbstoff durch Aether gefällt. Das Blumenblau bildet amorphe, blaue Flocken, welche sich in Wasser und Alkohol, nicht dagegen in Aether lösen. Schweflige Säure und nascirender Wasserstoff entfärben die blaue Lösung; bei Luftzutritt wird jedoch der Farbstoff regenerirt. Säuren färben das Blumenblau roth, Alkalien grün. Ausser mit Blei geht es auch mit Calcium, Baryum und Strontium grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen ein.

Der blaue Farbstoff der Veilchen, der Iris etc. dient bisweilen als Reagens auf Säuren und auf Basen.

Dem blauen Blumenfarbstoff scheinen die rothen und violetten Blumenfarbstoffe nahe verwandt zu sein; letztere bestehen vielleicht zum Theil aus Blumenblau, welches nur durch Säuren mehr oder minder stark geröthet ist, gemengt mit diesem oder jenem anderen Pflanzenfarbstoff. So scheinen z. B. die scharlachrothen Blumen ein Gemenge von geröthetem Blumenblau mit Xanthin oder Xantheïn zu enthalten.

Blumengelb, Anthoxanthin, Xanthin, Xantheïn, kommt in den Pflanzen in verschiedenen Formen vor, nämlich gelöst im Zellsaft, gebunden an eine ölartige Substanz (der Farbstoff erscheint daher in Gestalt gelber Tröpfchen) und gebunden, ähnlich dem Chlorophyll, an eine protoplasmaartige Masse. Das Xanthin (Luteïn) wird den Blüthen von *Helianthus annuus* durch Alkohol entzogen. Es bildet eine gelbe, harzartige Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist. Durch Säuren wird es grün und indigblau gefärbt; es verhält sich somit ebenso wie das Xanthophyll der gelben Blätter, mit dem es vielleicht identisch oder nahe verwandt ist. Das Xantheïn (Anthochlor), welches durch Behandlung gelber Dahlienblätter mit Alkohol gewonnen wird, bildet eine gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse. Durch Säuren wird es nicht grün und blau gefärbt. Durch Alkalien wird es gebräunt. Ob das gelbe Helichrysin der neuholländischen und anderer Strohblumenarten (*Helichrysum bracteatum*, *H. arenarium* etc.) in Beziehung zu dem Xantheïn steht, ist vorläufig unbekannt.

Ein Theil der gelbrothen und rothen Farbstoffe der Blätter und anderer Pflanzentheile scheint mit dem Carotin (s. dort) verwandt, vielleicht sogar damit identisch zu sein.

Als Blumenweiss oder Antholeucin ist ein wenig gefärbter, aus weissen und blassgelben Blumen extrahirbarer Körper bezeichnet worden, der durch Alkalien gelb gefärbt, durch Säuren wieder entfärbt wird. Durch Bleisalze wird er gelb gefällt.

Brasilin: $C^{16}H^{14}O^{5}$, ist in dem Holz von *Caesalpinia echinata* und *C. brasiliensis* (Roth-, Fernambuk-, Brasilienholz), sowie, neben dem in farblosen Blättchen krystallisirenden Sapanin: $C^{12}H^{10}O^{4} + 2H^{2}O$, in dem Holz von *Caesalpinia Sapan* (Sapanholz) enthalten. Zur Darstellung desselben bedient man sich am geeignetsten der aus Brasilin und Brasilinkalk bestehenden Krusten, welche sich bei der Aufbewahrung des käuflichen Brasilienholzextracts ausscheiden. Man löst dieselben zu diesem Zweck in kochendem, 5 bis 10 Proc. Alkohol enthaltendem Wasser unter Zusatz von etwas Zinkstaub und etwas Salzsäure. Je nach der Concentration scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit compacte, durchsichtige, bernsteingelbe, 1 Mol. $H^{2}O$ enthaltende Krystalle, oder weisse, seidenglänzende, $1\frac{1}{2}$ Mol. $H^{2}O$ enthaltende Nadeln ab. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Brasilin löslich. Auf Zusatz einer Spur Ammoniak, Aetzkali oder Aetzbaryt färben sich die Lösungen intensiv carminroth. Das Brasilin besitzt einen süssen, hintennach bitterlichen Geschmack. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Trinitroresorcin. Bei der trocknen Destillation und beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Resorcin. Chlor- und Bromwasser scheiden aus wässeriger Brasilinlösung gelbes, amorphes Dichlor- und Dibrombrasilin ab. Bei der Einwirkung von Bromdampf auf Brasilin entsteht Tetrabrombrasilin: $C^{16}H^{10}Br^{4}O^{5}$, in blassrothen, feinen Nadeln. Auch durch Einwirkung von Brom auf Brasilin in Eisessig lassen sich bromreichere Substitutions- und Additionsproducte des Brasilins gewinnen. Versetzt

man eine heisse, wässerige Lösung des Brasilins (3 Thle. Brasilin, 300 Thle. Wasser) mit einer alkoholischen Jodlösung (2 Thle. Jod, 20 Thle. Alkohol), so scheiden sich alsbald flimmernde Blättchen von Brasileïn: $C^{16}H^{12}O^5 + H^2O$, aus. Letzteres bildet röthlichbraune, glänzende, rhombische Kryställchen, die sich kaum in Wasser, leicht in Aetzalkalien mit purpurrother Farbe lösen. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn eine alkalische Brasilinlösung 24 bis 48 Stunden an der Luft steht, oder wenn ätherische Brasilinlösung $1^1/_2$ Tage mit wenig concentrirter Salpetersäure in Berührung bleibt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor geht das Brasilin in dunkelbraunes, amorphes Brasinol: $C^{16}H^{14}O^4$, über.

In dem Brasilin sind vier Hydroxylgruppen enthalten, deren Wasserstoffatome durch Alkohol- und durch Säureradicale ersetzt werden können. Tetramethylbrasilin: $C^{16}H^{10}O(O.CH^3)^4$, aus Brasilin durch Erhitzen mit Jodmethyl und Natriumäthylat dargestellt, bildet monokline, bei 138 bis 139° C. schmelzende Krystalle. Tetraacetylbrasilin: $C^{16}H^{10}O(O.C^2H^3O)^4$, durch Erhitzen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid auf 130°C. dargestellt, krystallisirt in atlasglänzenden, bei 149 bis 151° C. schmelzenden Nadeln.

Carminsäure: $C^{11}H^{12}O^6$ (Carminroth, Methyl-Dioxy-α-Naphtochinonhydrat), kommt zu 9 bis 10 Proc. vor in der Cochenille, den getrockneten Weibchen einer in Mexico heimischen, in West- und Ostindien, sowie auf Java gezüchteten Schildlaus, *Coccus cacti*, welche auf verschiedenen Arten der Gattung *Opuntia* lebt. Ob die Carminsäure auch in *Coccus ilicis* (Kermes) und anderen Coccusarten vorkommt, ist zweifelhaft. Im Pflanzenreich scheint Carminsäure sich in den Blüthen von *Monarda didyma* zu finden. Zur Darstellung der Carminsäure kocht man 3 Thle. zerriebener Cochenille mit 120 Thln. destillirten Wassers 20 Minuten lang, colirt die Flüssigkeit, decantirt sie nach dem Absetzen und fällt sie noch heiss mit einer nicht überschüssigen Lösung von Bleizucker in essigsaurem Wasser (auf 6 Thle. Bleizucker 1 Thl. Essigsäure) aus. Der voluminöse Niederschlag wird gesammelt, mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung nur noch schwach opalisirt, hierauf in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, welche neben Carminsäure noch Phosphorsäure und eine stickstoffhaltige Substanz enthält, wird zur weiteren Reinigung von Schwefelwasserstoff befreit, von Neuem mit essigsaurer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, abermals mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat bei höchstens 38° C. eingedampft und der Rückstand schliesslich im Vacuum ausgetrocknet. Von der auf diese Weise erhaltenen Säure werden sieben Achtel in siedendem, absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung mit carminsaurem Blei (aus dem letzten Achtel der rohen Säure dargestellt) zur Entfernung der Phosphorsäure digerirt, das Filtrat zur Abscheidung von Unreinigkeiten mit etwas Aether versetzt und endlich nach abermaliger Filtration die Lösung verdunstet. Der Rückstand ist schliesslich im Vacuum zu trocknen. Die Carminsäure bildet eine purpurbraune, nach dem Zerreiben schön rothe, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist, sich in Aether aber nur wenig löst. Die alkoholische Lösung der reinen Säure wird durch Aether nicht gefällt. Durch Fällen der alkoholischen Carminsäurelösung mit Chloroform oder Benzol resultirt ein körniger, feurigrother Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Chloroform oder Benzol und darauffolgendem Trocknen sich wieder in absolutem Alkohol auflöst. Lässt man alsdann letztere Lösung langsam verdunsten, so scheidet sich krystallisirte Carminsäure in kleinen, rothen Prismen aus. Wird die wässerige Lösung der Carminsäure mit Thierkohle geschüttelt,

so verschwindet die rothe Färbung und schwillt die Thierkohle zugleich zu einer gelatinösen Masse auf. Beim Erhitzen zersetzt sich die Carminsäure oberhalb 136° C. Die wässerige Lösung erleidet an der Luft keine Veränderung; durch nascirenden Wasserstoff wird sie entfärbt, jedoch tritt die Färbung beim Stehen an der Luft sehr bald wieder ein. Von kalter, concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird die Carminsäure ohne merkliche Zersetzung gelöst. Erhitzt man dagegen 1 Thl. Carminsäure mit 25 Thln. concentrirter Schwefelsäure zwei bis drei Stunden lang auf 130 bis 140° C., so wird neben Ruficoccin: $C^{16}H^{10}O^6$, eine schwarze, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung $C^{32}H^{20}O^{13}$ gebildet.

Das Ruficoccin, welches sich beim Verdünnen des violetten Reactionsproducts mit Wasser abscheidet und dem getrockneten Niederschlag durch kochenden Alkohol entzogen werden kann, ist ein ziegelrothes, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leichter lösliches Pulver. Von Aetzalkalien wird es mit brauner, von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst.

Wird Carminsäure mit Salpetersäure von 1,37 bis 1,40 specif. Gewicht gekocht, so wird Oxalsäure und Nitrococcussäure: $C^8H^5(NO^2)^3O^3 + H^2O$ (Trinitrokresotinsäure), gebildet. Letztere krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 170 bis 180° C. unter Zersetzung schmelzenden Schuppen, welche in Wasser, Alkohol und Aether mit gelber Farbe löslich sind. Mit Wasser auf 180° C. erhitzt, zerfällt sie in CO^2 und Trinitrometakresol: $C^7H^5(NO^2)^3O$ (Schmelzp. 105 bis 106° C.). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Carminsäure kaum verändert; eine Spaltung derselben in Carminroth und einen zuckerartigen Körper, wie man früher annahm, findet hierbei nicht statt.

Das sogenannte Carminroth ist identisch mit der Carminsäure. Wird die Carminsäure mit Wasser auf 200° C. erhitzt, so geht sie in ein in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches, rothes Pulver, den Ruficarmin: $C^{16}H^{12}O^6$, über.

Kocht man eine mit überschüssigem Brom versetzte Lösung von 10 Thln. Carminsäure in 100 Thln. Essigsäure von 50 Proc. bis zur Verjagung des Broms, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblos werdende, nadelförmige Krystalle von α-Bromcarmin: $C^{10}H^4Br^4O^3$, aus (Schmelzp. 247 bis 248° C.). Aus dem Filtrat resultirt durch Zusatz von Wasser β-Bromcarmin: $C^{11}H^5Br^3O^4$, welcher sich durch Umkrystallisiren in glänzende, bei 232° C. schmelzende Nadeln verwandeln lässt. Wird α-Bromcarmin kurze Zeit mit starker Kalilauge gekocht, die Lösung durch Salzsäure zerlegt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so resultirt α-Oxybromcarmin: $C^{10}H^6Br^2O^5 + H^2O$, welcher farblose, bei 207 bis 208° C. unter Zersetzung schmelzende Krystalle bildet.

Beim Schmelzen von Carminsäure mit Kalihydrat wird Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin: $C^{14}H^{12}O^5$ oder $C^{16}H^{14}O^6$, gebildet. Letzteres krystallisirt aus wässerigem Alkohol in gelben Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether sind. Diese Lösungen absorbiren Sauerstoff und nehmen hierdurch grüne und zuletzt purpurrothe Farbe an. Die Lösung des Coccinins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen oder auf Zusatz von etwas Braunstein indigblau.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub liefert die Carminsäure und das Ruficoccin einen bei 188° C. schmelzenden Kohlenwasserstoff: $C^{16}H^{12}$. Die Carminsäure trägt den Charakter einer schwachen Säure. Die Salze derselben sind jedoch wenig beständig und daher kaum von constanter Zusammensetzung darstellbar. Aetzalkalien färben die wässerige Lösung purpurroth; in der alkoholischen Lösung erzeugen sie purpurrothe Niederschläge. Die ätzenden alkalischen

Erden rufen purpurfarbiges, Thonerdesulfat und etwas Ammoniak schön carminrothe Fällungen hervor. Auch die Salze der meisten Schwermetalle bewirken rothe Niederschläge.

Die Carminsäure dient zum Färben anatomischer Präparate; in Verbindung mit Thonerde und Kalk findet die Carminsäure als Carmin, in ammoniakalischer Lösung als rothe Tinte Verwendung.

Carmin. Die genauen Vorschriften zur Darstellung des Carmins werden von den Fabrikanten gewöhnlich geheim gehalten. Zur Darstellung dieser feurigen, hochrothen Farbe kocht man Cochenille unter Zusatz von etwas Alaun oder von Alaun und Weinstein aus und lässt die klare Abkochung in flachen Porcellangefässen an der Luft stehen. Der nach einigen Tagen ausgeschiedene, höchst fein vertheilte Farbstoff wird alsdann gesammelt und getrocknet. Aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit noch eine geringere Sorte von Carmin ab. Zur besseren Abscheidung des Carmins wird bisweilen ein Zusatz von Eiweiss oder Hausenblase gemacht. Der eiweisshaltige Carmin ist schwer zerreibbar, während der mit Hausenblase bereitete leicht zertheilbar ist und daher als Schminke, sowie in der Blumenfabrikation Anwendung findet. Die Schönheit des Carmins hängt ab von der Qualität der Cochenille und von der Sorgfalt, welche bei der Bereitung obwaltete. Die gute Beschaffenheit des Carmins ergiebt sich einestheils durch die feurigrothe Farbe, anderentheils durch die möglichst vollständige Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser. Der in letzterem Fall sich allmälig bildende Absatz bestehe, abgesehen von einer geringen Menge Kalk und vielleicht etwas Zinnoxyd, nur aus Aluminiumhydroxyd; er sei frei von Stärke, Kreide, Gyps, Thon etc. Nach Liebermann enthielt ein als Carminnakarat bezeichneter Carmin 17 Proc. Wasser, 3,07 Proc. Stickstoff, entsprechend 20 Proc. Eiweissstoffen, 7 Proc. Asche und 56 Proc. Farbstoff. S. Feitler fand sogar 20,5 Proc. Wasser, 7,1 Proc. Asche und 4,3 Proc. Stickstoff.

Die sogenannten Carminlacke, welche sich im Handel als Carminlack, Florentiner-, Venetianer-, Wiener-, Münchener-, Pariser-, Kugellack etc. finden, sind Verbindungen von Carminsäure mit Thonerde oder Zinnoxyd, meistens gemengt mit überschüssigem Thonerde- oder Zinnoxydhydrat. Zu ihrer Darstellung werden die Cochenillerückstände von der Carmindarstellung oder geringere Sorten von Cochenille mit Alaunlösung ausgekocht und die Abkochung, nach weiterem Zusatz von Alaun oder von Zinnsalz, mit Alkalicarbonat gefällt. Zur Prüfung auf beigemengte Farbholzlacke kocht man nach Fehling den zu untersuchenden Carminlack mit wenig Wasser und fügt etwas Eisenchlorid zu. Die Farbe geht hierdurch in ein schmutziges Rothbraun über, wird jedoch auf Zusatz von Oxalsäure wieder roth; Farbholzlacke nehmen hierbei eine dunkelgelbe Farbe an.

Die getrockneten Weibchen von *Coccus ilicis*, welche in Südfrankreich, Spanien und Portugal, besonders auf der Stein- und Kermeseiche, *Quercus coccifera*, leben und als Kermes zum Färben dienen, scheinen neben einem gelben Farbstoff einen der Carminsäure ähnlichen Körper zu enthalten. Nach R. Heise enthält die Kermesschildlaus zwei Farbstoffe, einen krystallisirbaren rothgelben und einen braunen, amorphen, die beide in Aether löslich sind und sich durch ihr Verhalten gegen Fällungsmittel und durch ihr Spectrum von den Cochenillefarbstoffen unterscheiden.

Carotin: $C^{26}H^{38}$ nach Arnaud, findet sich neben Hydrocarotin: $C^{18}H^{30}O$ (?) [vergl. S. 643], in der Wurzel der cultivirten Mohrrübe, *Daucus*

Carota, in den Tomaten, sowie als ein Begleiter des Chlorophylls in den Blättern und Früchten sehr vieler Pflanzen. Um es zu gewinnen, presst man die zerriebenen Mohrrüben unter Zusatz von etwas Wasser wiederholt aus und fällt die vereinigten Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Gerbsäure. Das ausgeschiedene Coagulum, welches ausser Eiweiss das Carotin und Hydrocarotin enthält, wird gepresst und im halbtrockenen Zustand sechs- bis siebenmal mit seinem fünf- bis sechsfachen Volum Alkohol von 80 Proc. ausgekocht, wodurch Hydrocarotin und Mannit gelöst werden. Der getrocknete Rückstand wird hierauf mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, die blutrothe Lösung durch Destillation auf ein kleines Volum gebracht und der Rückstand mit seinem gleichen Volum absoluten Alkohols gemischt, worauf bei ruhigem Stehen das Carotin allmälig auskrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich noch so lange mit kochendem Alkohol von 80 Proc. und hierauf mit heissem, absolutem Alkohol zu waschen, bis letzterer nur noch schwach gefärbt wird (Husemann). Das Carotin bildet kleine, dunkelrothe, sammetglänzende oder goldglänzende, bei 167,8° C. schmelzende Tafeln, welche in der Wärme nach Veilchen riechen. In Wasser, ätzenden Alkalien und Säuren ist es unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Fetten und ätherischen Oelen wird es leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön purpurblauer Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung grüne, amorphe Flocken von amorphem Carotin ab. Schwefligsäuregas färbt das Carotin dunkel indigblau, wässerige schweflige Säure dagegen kaffeebraun. Im Licht wird es bald farblos und unkrystallisirbar.

Nach Arnaud ist das Carotin (Caroten) auch identisch mit Erythrophyll aus Pfirsich- und Sykomorenblättern. Zur Darstellung empfiehlt Arnaud, Mohrrüben, die den Winter über gelagert haben, auszupressen, den Saft mit Bleiacetat zu fällen und den getrockneten Niederschlag ebenso wie den Pressrückstand mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren. Das Arnaud'sche Carotin soll mit Begierde Sauerstoff aufnehmen und sich in Benzollösung mit Jod zu einem kupferglänzenden Jodid: $C^{26}H^{38}J^{2}$, verbinden.

Ob der roth gefärbte, bei 187 bis 188° C. schmelzende Kohlenwasserstoff $C^{26}H^{16}$ (s. S. 1095), welcher beim Leiten von Fluorendampf über erhitztes Bleioxyd entsteht, zu dem Carotin in directer Beziehung steht, ist nicht bekannt.

Hydrocarotin: $C^{18}H^{30}O$ (?), ist in der Mohrrübe und in der Angelicawurzel (s. S. 1511 und 643) enthalten. Zur Darstellung desselben entfernt man den rothbraunen Schlamm, welcher sich zunächst aus den alkoholischen Auskochungen des aus dem Mohrrübensaft erhaltenen Coagulums abscheidet, und überlässt dann die Flüssigkeit längere Zeit der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Auswaschen mit Wasser von beigemengtem Mannit befreit und endlich aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dünne, farblose, glänzende, bei 137,5° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und Benzol sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rubinrother Farbe. Das Hydrocarotin scheint ein cholesterinartiger Körper zu sein (vergl. S. 643).

Carthamin: $C^{14}H^{16}O^{7}$, ist neben Safflorgelb: $C^{24}H^{30}O^{15}$, im Safflor, den getrockneten Blumenblättern von *Carthamus tinctorius*, enthalten. Zur Darstellung des Carthamins erschöpft man den Safflor behufs Entfernung des Safflorgelbs mit Wasser, rührt den Rückstand mit Wasser, welches mit 15 Proc. krystallisirter Soda versetzt ist, zum Brei an, presst die Masse nach einigen Stunden aus und neutralisirt den Auszug nahezu mit Essigsäure. Das Carthamin

wird alsdann durch eingelegte Baumwolle niedergeschlagen, die gefärbte Baumwolle nach 24 Stunden herausgenommen, gewaschen, mit fünfprocentiger Sodalösung digerirt und aus der dunkelgelben Lösung das Carthamin durch Citronensäure gefällt. Die ausgeschiedenen Flocken werden hierauf gesammelt, mit Wasser gewaschen, in starkem Alkohol gelöst und die Lösung verdunstet. Das Carthamin bildet ein dunkelrothes, grünlich schillerndes, amorphes Pulver, welches sich kaum in Wasser und in Aether, leichter in Alkohol löst. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit tief gelbrother Farbe leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbrother Farbe; Wasser scheidet es aus dieser Lösung nicht wieder ab. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Oxalsäure und Paraoxybenzoësäure.

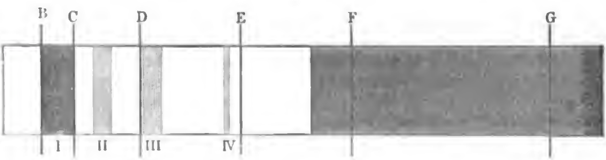
Das Safflorgelb: $C^{24}H^{30}O^{15}$, wird aus dem wässerigen Auszug des Safflors (s. oben) gewonnen, indem man ihn mit Essigsäure ansäuert, mit Bleiacetat fällt und aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammoniak die Bleiverbindung des Safflorgelbs abscheidet. Letztere wird durch Schwefelsäure zerlegt, die Lösung des Farbstoffs zum Syrup eingedampft und diesem das Safflorgelb durch absoluten Alkohol entzogen. Es bildet eine amorphe, leicht zersetzliche, braungelbe Masse, die in Wasser und Alhohol löslich ist.

Chlorophyll (Blattgrün), kommt gebunden an Protoplasma in Form von abgerundeten, mehr oder minder zusammengeballten, bisweilen auch stern- und bandförmigen Massen in allen selbstständig assimilirenden, und auch in einigen schmarotzenden Pflanzen (z. B. *Neottia Nidus avis*) vor. Es ist die Ursache der Grünfärbung der Blätter und anderer grüner Pflanzentheile. Ueber die Entstehung des Chlorophylls ist nur sehr wenig bekannt; sie ist abhängig von dem Vorhandensein von Eisen, von einer gewissen Temperatur und Lichtintensität, sowie besonders von der Einwirkung der gelben Strahlen des Spectrums und der rechts und links davon gelegenen. Die chemische Kenntniss dieses Farbstoffs ist noch eine sehr unsichere und lückenhafte, um so mehr, als es bisher unentschieden ist, ob es sich bei dem Chlorophyll der verschiedenen Pflanzen nur um ein und denselben oder um verschiedene, vielleicht einander sehr nahestehende grüne Farbstoffe handelt. Die vielfachen Widersprüche, welche in den zahlreichen Arbeiten obwalten, die über die chemische und physikalische Natur des Chlorophylls vorliegen, finden weiter eine Erklärung in der überaus leichten Zersetzbarkeit desselben und der hierdurch erschwerten, wenn nicht unmöglich gemachten Reindarstellung. Das Chlorophyll kann den frischen, grünen Pflanzentheilen durch Extraction mittelst Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln entzogen werden. Das Chlorophyll wird leichter ausgezogen, wenn man die frischen Blätter, um sie zu tödten, zunächst mit Wasser abkocht, sie dann durch Abpressen möglichst von Wasser befreit, mit Alkohol abspült und sie dann mit dem betreffenden Lösungsmittel extrahirt. Die auf diese Weise gewonnenen Lösungen zeigen in durchfallendem Licht eine intensiv grüne, bei starker Concentration eine rothe Färbung und besitzen blutrothe Fluorescenz. Ausser Chlorophyll enthalten dieselben jedoch noch verschiedene Stoffe, wie Fett, Wachs, Harz, stickstoffhaltige Körper, die zu dem Farbstoff in keinerlei Beziehung stehen. Die vollständige Beseitigung dieser Beimengungen, ohne dabei das Chlorophyll zu verändern oder zu zersetzen, ist bisher bei der geringen Beständigkeit dieses Farbstoffs nicht gelungen. Das nach den verschiedenen, im Laufe der Zeit in Vorschlag gebrachten Methoden dargestellte Chlorophyll besteht daher gewöhnlich aus einem Gemisch des Farbstoffs mit anderen Pflanzenbestandtheilen, oder es ist ein Zersetzungs- oder Spaltungsproduct des naturellen Pigments. Letzteres gilt von dem

Chlorophyll von **Berzelius** und von **Kromayer** und **Ludwig**, von dem Chlorophyll **Sachsse's**, von dem Chlorophyllan von **Hoppe-Seyler** (siehe unten) etc.

Seiner Elementarzusammensetzung nach besteht das durch Lösungsmittel isolirte Chlorophyll aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Ob dasselbe im naturellen Zustand Phosphor, sowie auch Eisen, welches man als nothwendig zu seiner Entstehung betrachtet, enthält, ist noch zweifelhaft. Sehr charakteristisch für die Lösungen des Chlorophylls ist sein Absorptionsspectrum. Eine sehr concentrirte Lösung desselben lässt nur das am wenigsten brechbare Roth von der Fraunhofer'schen Linie *B* hindurchgehen, während der Rest des Spectrums absorbirt wird. Bei stärkerer Verdünnung kommt zunächst das Grün wieder zum Vorschein, und zwar getheilt durch einen schwachen Absorptionsstreifen. Bei noch weiterer Verdünnung tritt dann erst das eigentliche, für das Chlorophyll charakteristische Absorptionsspectrum (Fig. 99) hervor. Dasselbe zeigt *I* im Roth, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *B* und *C*, einen breiten, dunklen Absorptionsstreifen, *II* einen schwächeren Absorptionsstreifen im Orange, zwischen *C* und *D*, *III* einen schwächeren Absorptionsstreifen im Grüngelb, unmittelbar hinter *D*, *IV* einen schmalen Absorptionsstreifen im Grün, vor der Linie *E*. Letzterer ist derselbe Streifen, welcher auch bei etwas grösserer Concentration der Lösung beobachtet wird. Von allen Streifen ist *I*

Fig. 99.



der schwärzeste und charakteristischste; er tritt noch auf in Chlorophylllösungen, deren grünliche Färbung kaum noch wahrnehmbar ist.

Schüttelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit Ligroïn, so geht in letzteres vorzugsweise ein blauer, als **Kyanophyll** bezeichneter Farbstoff über, während in dem Alkohol ein gelber, **Xanthophyll** genannter Farbstoff gelöst bleibt. Ob jedoch das naturelle Chlorophyll thatsächlich aus einem Gemisch von Kyanophyll und Xanthophyll, wie es nach diesem Verhalten den Anschein hat, besteht, oder ob diese Stoffe schon als Spaltungsproducte des eigentlichen Chlorophylls anzusehen sind, ist noch zweifelhaft.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die Lösungen des Chlorophylls durch eine grosse Unbeständigkeit aus. Sie ändern bereits ihre Farbe (indem letztere in Folge einer Oxydation aus Grün in Braungelb übergeht), wenn sie der Luft und dem Licht ausgesetzt werden. Diese Zersetzung vollzieht sich um so rascher, je mehr das betreffende Lösungsmittel Sauerstoff zu absorbiren vermag. Auch in der lebenden Pflanze scheint das Chlorophyll, im Zusammenhang mit dem Assimilationsprocess, eine abwechselnde Zerstörung und Neubildung zu erfahren. Durch Salzsäure, auch durch Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure, wird das Chlorophyll in einen blaugrünen Farbstoff, das **Phyllocyanin** oder die **Phyllocyansäure**, und in einen gelben, das **Phylloxanthin**, zerlegt. Schüttelt man die salzsaure Lösung des Chlorophylls mit Aether, so nimmt dieser das Phylloxanthin, im Verein mit den gelben in dem Rohchlorophyll

präexistirenden gelben oder rothen Farbstoffen (Carotin etc.), mit grüngelber Farbe auf, wogegen das Phyllocyanin in der Lösung verbleibt. Ueber die Reindarstellung des Phylloxanthins und Phyllocyanins (s. unten).

Das Phylloxanthin bildet eine dunkelgrüne, fast schwarze Masse, die von kochendem, absolutem Alkohol leicht aufgenommen wird, sich aber beim Erkalten wieder abscheidet. In Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es mit gelbbrauner Farbe löslich. Kupferacetat erzeugt in heisser essigsaurer Phylloxanthinlösung eine krystallisirbare Doppelverbindung. Durch Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf eine ätherische Lösung des Phylloxanthins geht letzteres in Phyllocyanin über.

Das Phyllocyanin scheidet sich aus Eisessiglösung in kleinen blauschwarzen Kryställchen aus, die sich in siedendem Alkohol, leichter in Aether, Eisessig und Chloroform mit dunkelgrüner Farbe lösen. Auch von starker Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure wird es in Gestalt von Salzen gelöst. Bei Gegenwart von organischen Säuren liefert das Phyllocyanin mit den Salzen einiger Schwermetalle Doppelverbindungen, von denen besonders die Kupferacetatverbindung: $C^{68}H^{71}N^{5}O^{17}Cu^{2}$ (nach Schunck und Marchlewsky), gut krystallisirt. Auf einen Gehalt von Phyllocyaninkupfer: $(C^{24}H^{27}N^{2}O^{4})^{2}Cu$, ist nach Tschirch die Grünfärbung der gekupferten grünen Conserven (Erbsen, Bohnen etc.) zurückzuführen.

Wird das Phyllocyanin mit starker Salzsäure eingedampft, so geht es nach Schunck und Marchlewski in Phyllotaonin: $C^{40}H^{39}N^{6}O^{5}.OH$, über. Die gleiche Umwandlung findet durch Einwirkung von Alkalien statt. Das Phyllotaonin scheidet sich aus Aether in schuppenförmigen Krystallen aus, die im reflectirten Licht stahlblau aussehen. Dieselben lösen sich in kochendem Alkohol und Aether, sowie in Chloroform und Benzol mit blaugrüner Farbe. Auch die Lösung in starker Salzsäure ist blaugrün gefärbt, wogegen die Lösung in Eisessig violett gefärbt ist.

Phylloporphyrin: $C^{32}H^{34}N^{4}O^{2}$, resultirt nach Schunck und Marchlewski, wenn Phyllotaonin, Phylloxanthin, Phyllocyanin oder Alkachlorophyll (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge einige Stunden auf 190° C. erhitzt werden. Das Phylloporphyrin krystallisirt aus Aether in glänzenden, dunkelrothvioletten Prismen, welche sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform mit rother Farbe und starker Fluorescenz lösen. Eisessig und Mineralsäuren lösen es leicht mit rothvioletter Farbe. Dasselbe zeigt in den Eigenschaften und in dem Spectrum grosse Aehnlichkeit mit Hämatoporphyrin (s. Blut).

Alkachlorophyll: $C^{52}H^{57}N^{7}O^{7}$ (nach Schunck und Marchlewski), entsteht bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf Chlorophyll. Zu dessen Darstellung wird Gras auf dem Wasserbad mit Alkohol extrahirt, dieser Auszug 24 Stunden bei Seite gestellt, nach dem Filtriren mit Aetznatronstückchen versetzt und einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach 24 stündigem Stehen wird filtrirt und das Filtrat mit CO^{2} gesättigt. Der hierdurch erzeugte, aus dem Natronsalz des Alkachlorophylls, $NaHCO^{3}$ etc. bestehende Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit absolutem Alkohol gewaschen, alsdann in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Kochsalz gefällt. Das hierdurch abgeschiedene Natriumsalz des Alkachlorophylls ist hierauf zu sammeln, mit Kochsalzlösung auszuwaschen, zu trocknen und mit heissem Alkohol zu extrahiren. Der beim Verdampfen dieses Auszugs verbleibende Rückstand ist sodann in Wasser zu lösen, die Lösung mit Aether zu überschichten und damit, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, auszuschütteln. Durch Verdunsten der

auf diese Weise erhaltenen Lösung bleibt das Alkachlorophyll als eine dunkelblaugrüne Masse zurück, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in verdünnten Aetzalkalien und in starker Salzsäure ist. Letztere Lösungen zeigen dunkelsmaragdgrüne Farbe und stark rothe Fluorescenz. Durch Einwirkung von Säuren geht das Alkachlorophyll in Phyllotaonin (s. oben) über.

Nach Schunck und Marchlewski geht das Chlorophyll durch Säure zunächst in Chlorophyllan (s. unten), dann in Phylloxanthin, dann in Phyllocyan und schliesslich in Phyllotaonin über. Durch Aetzalkalien dagegen verwandelt es sich in Alkachlorophyll, welches dann unter dem Einfluss von Säuren ebenfalls in Phyllotaonin übergeht.

Darstellung von Chlorophyll, Phyllocyan, Phylloxanthin, Chlorophyllan und Reinchlorophyll.

Nach Berzelius wird das Chlorophyll dargestellt, indem man frische Blätter mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung im Wasserbad eindampft, den Rückstand mit Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht wiederholt auszieht, die klare Lösung mit Wasser fällt, das ausgeschiedene Chlorophyll in Kalilauge löst und mit Essigsäure wieder ausfällt. Das Chlorophyll scheidet sich hierbei in grünen, amorphen Flocken aus, welche unlöslich in Wasser-löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, concentrirter Schwefelsäure, starker Salzsäure und wässerigen Aetzalkalien sind.'

Nach Kromayer und Ludwig wird das Phyllocyanin, der blaugrüne Bestandtheil des Chlorophylls, dargestellt, indem man den ausgepressten, trüben Saft der grünen Blätter des Winterweizens mit etwas Alkohol vermischt, die Mischung im Wasserbad erwärmt, das entstandene Coagulum aus Eiweiss und Chlorophyll von der gelbbraunen Flüssigkeit trennt, mit Wasser wäscht, auspresst und mit Aether extrahirt. Der Aether wird alsdann vom Auszug abdestillirt, der dunkelgrüne Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und das Ungelöste in kochendem Alkohol gelöst. Hierauf fügt man zu der Lösung etwas alkoholische Kalilauge, erhitzt kurze Zeit zum Sieden, verdünnt die grüne Flüssigkeit mit Wasser und neutralisirt sie mit Salzsäure. Der entstandene gelbe Niederschlag ist sodann abzufiltriren, die tiefblaue Lösung dagegen im Wasserbad einzudampfen und das in blauen Flocken sich allmälig abscheidende Phyllocyanin zu sammeln. Dasselbe bildet nach dem Trocknen eine spröde, dunkelblaue, amorphe Masse, die von Alkohol mit blauer Farbe, welche durch Zusatz von concentrirter Salzsäure in Blaugrün übergeht, gelöst wird.

Nach Schunck und Marchlewski wird zur Darstellung von Phyllocyanin frisches Gras mit siedendem starkem Alkohol extrahirt und hierauf in die durch zweitägiges Stehen geklärte Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet. Der hierdurch allmälig ausgeschiedene fast schwarze, das Phyllocyan und das Phylloxanthin enthaltende Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit kaltem Alkohol gewaschen und hierauf in Aether gelöst. Die filtrirte ätherische Lösung wird sodann wiederholt mit starker Salzsäure ausgeschüttelt, diese Flüssigkeiten werden mit viel Wasser verdünnt, das hierdurch ausgeschiedene blauschwarze Phyllocyan wird mit Wasser gewaschen, hierauf in Eisessig gelöst und werden diese Lösungen schliesslich der Verdunstung überlassen.

Zur Gewinnung des Phylloxanthins verdunstet man obige, mit Salzsäure ausgeschüttelte Aetherlösung, löst die ausgeschiedene braune Masse in Chloroform und fällt diese Lösung mit Alkohol. Der hierdurch gebildete

Niederschlag wird hierauf mit Alkohol gewaschen und schliesslich in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Phylloxanthin aus letzterer Lösung aus. Dasselbe ist durch Wiederholung dieser Operation noch weiter zu reinigen.

Zur Gewinnung des Chlorophyllans, des sogenannten krystallisirten Chlorophylls, werden nach Hoppe-Seyler frische Grasblätter durch wiederholte Extraction mit Aether erschöpft und dann mit kochendem, absolutem Alkohol extrahirt. Beim Erkalten dieses alkoholischen Auszugs scheiden sich feine, rothe Krystallblättchen von Erythrophyll (vielleicht identisch mit Carotin, bezüglich dem rothen Farbstoff der herbstlichen Blätter) ab, welche roth im durchfallenden, grünlich bis weisssilberglänzend im auffallenden Licht erscheinen. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit wird bei mässiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit Wasser von Salzen und Zucker befreit und hierauf in Aether gelöst. Die beim Verdunsten des Aethers sich ausscheidenden Krystallkörner werden mit kaltem Alkohol gewaschen, in heissem Alkohol gelöst, das beim Erkalten sich wieder Ausscheidende abermals mit kaltem Alkohol gewaschen und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich reinere Krystalle ab, die durch Wiederholung obiger Operationen noch weiter gereinigt werden können. Das Chlorophyllan bildet kleine, flache, dunkelgrüne, häufig rosettenförmig vereinigte Nadeln und Tafeln von der Consistenz des Bienenwachses, welche im durchfallenden Licht braun erscheinen. Sie schmelzen im völlig trocknen Zustand oberhalb 110° C. zu einer schwarzen Flüssigkeit. In kaltem Alkohol ist das Chlorophyllan schwer löslich, von kochendem Alkohol, von Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther wird es leicht gelöst. Die alkoholische, olivengrüne Lösung zeigt rothe Fluorescenz, ähnlich der frisch bereiteten Chlorophylllösung. Die ätherische Lösung des Chlorophyllans zeigt noch, wenn sie 0,001 g davon im Liter enthält, den charakteristischen Absorptionsstreifen des Chlorophylls im Roth zwischen *B* und *C* (s. Fig. 99); die Absorptionsstreifen zwischen *D* und *F* erscheinen dunkler und breiter als bei frischen Pflanzenauszügen. Mit Reductionsmitteln liefert es gelbe, mit Oxydationsmitteln rothe und andere Farbstoffe. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es Cholin (s. S. 668), Glycerinphosphorsäure (s. S. 572) und die in blauschwarzen Rhomboëdern krystallisirende Chlorophyllansäure. Bei der Analyse des Chlorophyllans wurden in Procenten gefunden C: 73,34; H: 9,72; N: 5,68; P: 1,38; Mg: 0,34; O: 9,52.

Nach Tschirch ist das Chlorophyllan ein Oxydationsproduct des Reinchlorophylls, welches im Licht, sowie unter dem Einfluss von Säuren, ebenso beim Trocknen der grünen Pflanzen, daraus gebildet wird. Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung wird das Chlorophyllan wieder zu Reinchlorophyll reducirt.

Zur Darstellung des Reinchlorophylls stellt man zunächst nach Hoppe-Seyler Chlorophyllan dar, oder man bereitet letzteres, indem man Gras mit siedendem Alkohol extrahirt, nach dem Erkalten filtrirt, zur Trockne verdampft und den verbleibenden schmierigen Rückstand wiederholt mit heissem Wasser wäscht, bis dasselbe farblos abläuft. Der Rückstand wird hierauf in kaltem Wasser gelöst, die Lösung zur Hälfte eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden hierauf gesammelt, in Alkohol wieder gelöst und die Lösung mit Zinkstaub im Wasserbad erwärmt. Es resultirt auf diese Weise eine schön smaragdgrüne, roth fluorescirende, sehr beständige Lösung, die beim Verdunsten das Reinchlorophyll in grünen öligen Tropfen zurücklässt. Das Reinchlorophyll löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen.

Für praktische Zwecke lässt sich das Reinchlorophyll darstellen, indem man durch Aether entfettetes Gras heiss mit Alkohol auszieht, diese Lösung mit Zinkstaub erwärmt, filtrirt, mit Zinkstaub zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Aether extrahirt und diese Lösung verdunstet.

Das wasserlösliche Reinchlorophyll des Handels besteht meist aus einem Alkalisalz des Alkachlorophylls (s. S. 1594).

In welcher Beziehung das Hypochlorin, welches sich nach Pringsheim in jeder chlorophyllgrünen Pflanzenzelle befindet, zum Chlorophyll steht, ist zweifelhaft. Das Gleiche gilt von dem β-Chlorophyll, einem dem Chlorophyll sehr ähnlichen, durch Reduction von Phyllocyan mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung entstehenden Farbstoffe, sowie von dem gelben Etiolin, welches sich in den bei Lichtabschluss aufgezogenen (etiolirten) Pflanzen findet. Dasselbe ist vielleicht identisch mit dem Xanthophyll der chlorophyllhaltigen Blätter (s. oben), dagegen verschieden von dem Xanthophyll der herbstlich gelben Blätter (s. S. 1587).

Ueber die Farbstoffe der Florideen, Fucusarten, Algen und Flechten, welche als Phykochrom, Phykoerythrin, Phykocyan, Phykohämatin etc. bezeichnet werden, ist vorläufig nur wenig Positives bekannt.

Curcumin: $C^{14}H^{14}O^4$ (Curcumagelb), ist neben einem im Wesentlichen zwischen 220 und 250° C. siedenden Oel der Formel $C^{10}H^{14}O$ in der Curcumawurzel, der Wurzel von *Curcuma longa* und *C. viridiflora* enthalten. Zur Darstellung desselben erschöpft man zerkleinerte Curcumawurzel im Fettextractionsapparat (s. Milch) mit Schwefelkohlenstoff und extrahirt dann den Rückstand in der gleichen Weise mit Aether. Die nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Masse wird mit kaltem Alkohol gewaschen und alsdann wiederholt aus siedendem Alkohol oder siedendem Benzol umkrystallisirt. Das Curcumin bildet gelbe, bei 177 bis 178° C. schmelzende Prismen, welche in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, leicht löslich sind. In Benzol ist es in der Kälte sehr wenig (1:2000), in Schwefelkohlenstoff, auch in der Wärme, gar nicht löslich. Die Lösungen des Curcumins sind intensiv gelb gefärbt und zeigen grünliche Fluorescenz. Von wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit intensiv rothbrauner Farbe gelöst. Durch Kalk- und Barytsalze wird die Lösung des Curcumins rothbraun, durch Bleisalze feurigroth gefällt. Durch Borsäurelösung wird das Curcumin erst nach dem Trocknen rothbraun gefärbt; verdünnte Säuren verhindern die Reaction nicht, verdünnte Aetzalkalien führen dagegen die rothbraune Farbe in Blaugrün über: Reaction auf Borsäure (s. I. anorgan. Theil, S. 429). — Kocht man eine alkoholische Curcuminlösung bei Gegenwart von Borsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an, und es scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser ein rothes, metallisch grün glänzendes Krystallpulver, das sogenannte Rosocyanin ab. Letzteres ist in Wasser und in Aether unlöslich; Alkohol löst es mit rother, auf Zusatz von Aetzalkali vorübergehend in Lasurblau übergehender Farbe. Concentrirte Mineralsäuren lösen das Curcumin nur in geringer Menge auf, und zwar unter Zersetzung mit carmoisinrother Farbe. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure, von Chromsäure in Terephtalsäure, durch schmelzendes Aetzkali in Protocatechusäure übergeführt. Kaliumpermanganat liefert neben anderen Producten etwas Vanillin.

Durch Natriumamalgam wird Curcumin zu Hydrocurcumin: $C^{14}H^{16}O^4$, reducirt; bräunlichweisses, gegen 100° C. schmelzendes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Aether wenig löslich, in Alkohol, Eisessig und Kalilauge leicht löslich ist. Wird Curcumin mehrere Stunden lang mit Zinkstaub und

Essigsäure gekocht, so wird Hydrocurcuminanhydrid: $C^{28}H^{30}O^{7}$, als ein schmutzigweisses, gegen 120° C. schmelzendes Pulver gebildet, welches sich ähnlich wie Hydrocurcumin verhält. Brom erzeugt in Schwefelkohlenstofflösung amorphes Curcumintetrabromid: $C^{14}H^{14}O^{4}Br^{4}$, in Essiglösung rothes, amorphes Tetrabromcurcumin: $C^{14}H^{10}Br^{4}O^{4}$.

Die Verwendung des Curcumagelbs zum Färben von Wolle und Seide ist eine sehr geringe. Im unreinen Zustand findet dasselbe in Gestalt von Curcumatinctur (aus 1 Thl. zerkleinerter Curcumawurzel und 4 bis 5 Thln. starken Alkohols unter Anwendung von Wärme bereitet) und von Curcumapapier (Schreibpapier, welches mit obiger, zuvor filtrirten Tinctur gefärbt und dann getrocknet ist) zur Erkennung alkalisch reagirender Flüssigkeiten Verwendung. Der Curcumafarbstoff ist jedoch ein weniger empfindliches Reagens, als der Farbstoff des Lackmus.

Zur Erkennung des Curcumagelbs lässt man einen Chloroform- oder Alkoholauszug desselben auf einem Papier eintrocknen, welches mit phosphorsäurehaltiger Borsäurelösung imprägnirt ist; das Papier nimmt alsdann eine rothbraune Färbung an, die durch verdünnte Natronlauge in Blaugrün oder Grünschwarz übergeht.

Drorserafarbstoffe. Die Wurzelknollen der australischen *Drorsera Whittakeri* enthalten zwei Farbstoffe, die durch Auskochen mit Alkohol, Verdunsten der Auszüge, Fällen des Rückstandes mit Wasser, Sublimiren des Niederschlags und Umkrystallisiren des Sublimats aus Alkohol oder Eisessig erhalten werden. Hierbei scheiden sich zunächst rothe, glänzende, bei 192 bis 193° C. schmelzende Tafeln der Verbindung $C^{11}H^{8}O^{5}$, Trioxymethylnaphtochinon, aus, während aus der Mutterlauge rothe, bei 164 bis 165°C. schmelzende Nadeln der Verbindung $C^{11}H^{8}O^{4}$ auskrystallisiren.

Euxanthinsäure: $C^{19}H^{16}O^{10} + 3H^{2}O$ (Purreesäure, Porrisäure), kommt im Wesentlichen an Magnesium gebunden im Purree (Piuri, Indisch Gelb) vor. Das Purree kommt aus Ostindien und China in kugeligen, etwa 100 g schweren, aussen braunen, innen schön gelben Massen in den Handel. Ueber seinen Ursprung ist wenig Positives bekannt; es soll durch Eindampfen eines mit Magnesia gemischten Pflanzensafts dargestellt werden. Ferner wird es als der eingetrocknete Harn von Kameelen, Büffeln und Elephanten bezeichnet, oder auch als der Bodensatz des Harns jener Thiere nach dem Genuss gewisser Früchte (z. B. von *Mangostana mangifer*), oder auch als Darm- oder Gallenstein betrachtet. Zu Monghyr in Bengalen wird es aus dem Harn von Kühen, die nur mit den Blättern von Mango (*Garcinia Mangostana*) gefüttert werden, durch Eindampfen und Absetzenlassen gewonnen. Nach dem Genuss von Euxanthon tritt ein Theil desselben als Euxanthinsäure im Harn auf. Das Purree dient zur Darstellung des *Jaune indien* oder *Indian-Yellow*. Zur Gewinnung der Euxanthinsäure kocht man das Purree mit Wasser, welches nur wenig von dem euxanthinsauren Magnesium löst, aus und behandelt dann den Rückstand mit heisser, verdünnter Salzsäure. Die aus dem Filtrat auskrystallisirende Euxanthinsäure wird hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, das auskrystallisirende Ammoniumsalz durch Salzsäure zerlegt und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Die Euxanthinsäure bildet glänzende, strohgelbe Nadeln, welche wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether löslich sind. Sie ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind. Die übrigen Salze lösen sich wenig oder gar nicht in Wasser. Aus Wasser krystallisirt die Euxanthinsäure mit 3 Mol. $H^{2}O$, aus Alkohol nur mit

1 Mol. H^2O. Beim Erhitzen auf 160 bis 180° C. zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser und Euxanthon: $C^{13}H^8O^4$ (Purrenon, Porron). Letztere Verbindung entsteht auch beim Erhitzen der euxanthinsauren Salze, beim Lösen von Euxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol. Mit Schwefelsäure von 3 Proc. auf 140° C. erhitzt, zerfällt die Euxanthinsäure in Euxanthon und Glycuronsäureanhydrid: $C^6H^8O^6$ (vergl. S. 531). Das Euxanthon ist als Dioxydiphenylenketonoxyd: $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^3(OH)}{C^6H^3(OH)}>O$ (Dioxyxanthon), aufzufassen. Es bildet blassgelbe, sublimirbare Nadeln oder Blätter, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol und in Kalilauge sind. Es schmilzt bei 236 bis 237° C. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Hydrochinon, Resorcin und die in gelben Warzen oder Nadeln krystallisirende Euxanthonsäure: $C^{13}H^{10}O^5$ (Tetraoxybenzophenon: $[C^6H^3(OH)^2]^2CO$). Werden die Dämpfe des Euxanthons im Wasserstoffstrom über erhitzten Zinkstaub geleitet, so geht es in das in weissen, bei 99° C. schmelzenden Schuppen krystallisirende Methylendiphenylenoxyd: $CH^2<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4}{C^6H^4}>O$, über.

Synthetisch wird das Euxanthon erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von α-Dioxybenzoësäure: $C^6H^3(OH)^2-CO.OH$ (β-Resorcylsäure), und Hydrochinoncarbonsäure: $C^6H^3(OH)^2-CO.OH$, und Destillation des entstandenen Products.

Ein Isoeuxanthon entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylenketonoxyd (Xanthon): $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4}{C^6H^4}>O$ [durch Kochen von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und Destilliren des entstandenen Products darstellbar, vergl. auch S. 1002], Reduction der hierbei gebildeten Dinitroverbindung und Erhitzen der hierdurch erzeugten Diamidoverbindung mit verdünnter Salzsäure auf 220 bis 260° C. Das Isoeuxanthon bildet gelbe, bei 330° C. schmelzende Nadeln.

Kalte Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht verwandelt die Euxanthinsäure in Nitroeuxanthinsäure: $C^{19}H^{15}(NO^2)O^{10}$, beim Erhitzen damit entsteht Trinitroeuxanthon: $C^{13}H^5(NO^2)^3O^4$ (Porphyrinsäure, Kokkinonsäure), und bei weiterer Einwirkung Trinitroresorcin (siehe S. 939) und Oxalsäure.

Mangostin: $C^{22}H^{20}O^5$, welches sich in den Schalen der Früchte von *Garcinia Mangostana* findet, wird erhalten, indem man dieselben zunächst mit heissem Wasser und dann mit heissem Alkohol auszieht. Der alkoholische Auszug wird durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand zur Trockne verdampft, zerrieben und noch anhaltend mit Wasser ausgewaschen. Das Ungelöste wird hierauf getrocknet, mit absolutem Alkohol extrahirt und die filtrirte Lösung mit etwas Essigsäure und alsdann mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach der Klärung wird die filtrirte Flüssigkeit schliesslich in flachen Schalen der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, zu reinigen. Das Mangostin bildet gelbe, sublimirbare, bei 173° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser und Petroleumäther, schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig sind. Von Aetzalkalien wird es leicht mit grünlicher Fluorescenz gelöst. Eisenchloridlösung färbt das Mangostin grünlichschwarz.

Hämatoxylin: $C^{16}H^{14}O^{6} + 3H^{2}O$, findet sich in dem Blau- oder Campechenholz, dem von Splint und Rinde befreiten Kernholz von *Haematoxylon Campechianum*. Man stellt es am besten aus dem käuflichen, trocknen Blauholzextract (dem wässerigen Extract des Campechenholzes) dar, indem man dasselbe mit viel Sand mengt und wiederholt mit wasserhaltigem Aether auskocht. Die erhaltenen Auszüge werden durch Abdestilliren bis zur Syrupsconsistenz concentrirt und nach Zusatz von etwas Wasser der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abpressen und Waschen mit kaltem Wasser aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure oder von Natrium- oder Ammoniumbisulfit umkrystallisirt. Das Hämatoxylin krystallisirt gewöhnlich mit 3 Mol. $H^{2}O$ in farblosen, glänzenden, quadratischen Säulen, seltener mit 1 Mol. $H^{2}O$ in rhombischen Krystallen. Bei 100 bis 120° C. verlieren die Krystalle, gewöhnlich unter Schmelzung, ihren Wassergehalt. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung besitzt stark süssen Geschmack und ein Drehungsvermögen nach rechts. Am Licht nimmt das Hämatoxylin allmälig röthliche Färbung an. Von wässerigem Ammoniak, sowie von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es bei Luftzutritt mit purpurrother Farbe gelöst. Die ammoniakalische Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und enthält dann Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^{6}$ (siehe unten). Die gleiche Verbindung entsteht beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung. Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Pyrogallol; letzteres tritt neben Resorcin auch bei der trocknen Destillation des Hämatoxylins auf. Barytwasser und Bleiessig erzeugen in wässeriger, luftfreier Hämatoxylinlösung zunächst einen weissen, bei Luftzutritt bald blau werdenden Niederschlag. Alaunlösung färbt die Hämatoxylinlösung schön roth, Kaliumdichromat allmälig schwarz, Ammoniumvanadat tief blauschwarz. Zinnchlorür erzeugt einen rosenrothen, Kupfersalze geben einen grünlichgrauen, bald blau werdenden, Eisenoxydsalze einen schwarzvioletten Niederschlag. Fehling'sche Kupferlösung und Silbernitratlösung werden schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Das Hämatoxylin scheint in naher Beziehung zum Brasilin (s. S. 1587) zu stehen, von dem es sich nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff, bezüglich einer Hydroxylgruppe: OH, unterscheidet.

Die wässerige Lösung des Hämatoxylins ist ein äusserst empfindliches Reagens auf freies Ammoniak, sowie überhaupt auf alkalisch reagirende Körper: eintretende Purpurfärbung —. Dasselbe findet daher zeitweilig als Indicator in der Maassanalyse, sowie zur Herstellung von Reagenspapier Verwendung (bisweilen auch nur in Gestalt eines alkoholischen Campechenholzauszuges).

Durch Einwirkung von Brom auf eine heisse Lösung von Hämatoxylin in Eisessig entstehen rothe, spiessige Krystalle von Dibromhämatoxylin: $C^{16}H^{12}Br^{2}O^{6}$. Acetylchlorid erzeugt in der Wärme feine, glänzende, bei 165 bis 166° C. schmelzende Nadeln von Pentaacetylhämatoxylin: $C^{16}H^{9}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{6}$. Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Natriummethylat geht das Hämatoxylin in Pentamethylhämatoxylin: $C^{16}H^{9}(CH^{3})^{5}O^{6}$, über; tafelförmige, bei 144 bis 147° C. schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Krystalle.

Das Campechenholzextract, welches zur Schwarzfärbung von Tuch und zur Darstellung von Tinte (mit $K^{2}Cr^{2}O^{7}$) Verwendung findet, lässt sich leicht erkennen an den Farbenveränderungen, welche eine wässerige Lösung durch Aetzalkalien, Alaunlösung, Kaliumdichromat, Eisensalze, Ammoniumvanadat etc. erleidet (s. oben).

Zur **Werthbestimmung des Campechen- oder Blauholzextracts** ermittelt Reinhard den Wassergehalt (a), den in Aether löslichen Theil (Hämatoxylin, b), den in heissem Alkohol löslichen Theil (Hämateïn, c) und das Ungelöste (d). Es wurde ermittelt in (Proc.):

	a.	b.	c.	d.
Käuflichem Hämateïn	10,1	54,5	28,7	6,7
Französischem Blauholzextract	15,2	54,6	20,0	10,2
Sandford „	20,4	51,4	10,8	17,4

Noch besser dürfte sich der Werth des Campechenholzextracts durch Probefärben von Wolle, die mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure gebeizt ist, unter Benutzung eines guten Vergleichsextracts, ermitteln lassen.

Eine Verfälschung des Blauholzextracts durch Melasse etc. ermittelt Lauber, indem er eine Lösung desselben mit Hefe vergähren lässt und dann nach vollendeter Gährung den gebildeten Alkohol durch Destillation bestimmt. Auch durch Ausfällen der wässerigen Extractlösung mit Bleiessig, Entbleien des Filtrats durch H^2S und Prüfen der von H^2S befreiten Flüssigkeit mit Fehling'scher Kupferlösung, dürfte sich die Gegenwart der Melasse leicht darthun lassen.

Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$, ist das Umwandlungsproduct des Hämatoxylins, welches aus letzterem bei Gegenwart einer Base durch Einwirkung der Luft gebildet wird. Dasselbe scheidet sich als Ammoniumverbindung in kleinen, violettschwarzen Krystallen ab, wenn eine ammoniakalische Hämatoxylinlösung in flachen Gefässen der Luft ausgesetzt wird. Aus dem Hämateïn-Ammoniak: $C^{16}H^{10}(NH^4)^2O^6$, wird das Hämateïn durch Erhitzen auf 130° C. oder durch Behandeln mit Essigsäure gewonnen. Das Hämateïn bildet eine dunkelgrüne, metallglänzende, in dünnen Schichten roth durchscheinende Masse, die sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst. Bei der Umkrystallisation aus Aether scheidet es sich in metallglänzenden, rothen Krystallen ab. Von concentrirten Lösungen der Aetzalkalien wird es mit blauer, von verdünnter Natronlauge mit hellrother Farbe gelöst. Beim Kochen mit wässeriger schwefliger Säure wird es in ein farbloses, leicht lösliches Additionsproduct übergeführt, aber nicht in Hämatoxylin zurückverwandelt. Durch Lösung in rauchender Schwefelsäure geht das Hämateïn in Isohämateïnsulfat: $C^{16}H^{12}O^6 . SO^3$, über, welches durch Zusatz von Eisessig als orangegelber Niederschlag abgeschieden wird. Wird Hämateïn mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt, die Masse dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand in heissem Wasser und etwas Salzsäure gelöst und die Lösung mit starker Salzsäure gefällt, so entsteht Hämateïnchlorhydrin: $C^{16}H^{11}O^5Cl$, welches kleine, rothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildet. Durch Ag^2O geht letzteres in Isohämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$, eine amorphe, metallglänzende Masse über.

β-Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$, entsteht in kleinen, braunrothen Krystallen beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzten Hämatoxylinlösung. Es ist in Wasser leichter löslich als Hämateïn.

Lapachosäure: $C^{15}H^{14}O^3$ (Lapachol, Grönhartin, Greenhartin, Taigusäure), findet sich im Taigu- oder Lapachoholz, von verschiedenen südamerikanischen Bignoniaceen abstammend, im Grünharz, Greenharz von Surinam und in Bethabana, einem südafrikanischen Holz. Zur Darstellung werden diese Materialien mit Wasser und etwas Soda wiederholt ausgekocht, die erkalteten, filtrirten Auszüge mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Aether

ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Die Lapachosäure bildet kleine, gelbe, monokline, bei 138° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Aether sind. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen sie mit rother Farbe. Salpetersäure bildet daraus Phtalsäure, alkalische Chamäleonlösung Oxalsäure. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht Isobutylen und Naphtalin. Mit Kalilauge und Zinkstaub erwärmt, geht die Lapachosäure in unbeständige Hydrolapachosäure über. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor wird neben β-Dinaphtyl: $C^{20}H^{14}$, ein bei 304 bis 306° C. siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff: Amylnaphtalin (?) gebildet. Durch Lösen in rauchender Schwefelsäure geht die Lapachosäure in das polymere Lapachon: $(C^{15}H^{14}O^3)^2$, über; orangerothe, bei 155 bis 156° C. schmelzende Nadeln. Brom erzeugt in Eisessiglösung Monobromlapachosäure: $C^{15}H^{13}BrO^3$, aus Alkohol krystallisirt, orangerothe, glasglänzende, bei 139 bis 140° C. schmelzende Täfelchen bildend. Durch Essigsäureanhydrid wird in der Wärme die in gelben, bei 82 bis 83° schmelzenden Nadeln krystallisirende Acetyllapachosäure gebildet. Die Lapachosäure scheint ein Abkömmling des α-Naphtochinons: $C^{10}H^4O^2.(OH).(CH{=}CH{-}C^3H^7)$, zu sein; sie verhält sich wie eine einbasische Säure. Ein mit der Lapachosäure isomerer Körper entsteht beim Erhitzen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Valeriansäurealdehyd.

Luteolin: $C^{20}H^{14}O^8$*), der gelbe Farbstoff des Wau, *Reseda luteola*, wird gewonnen, indem man die Pflanze mit Wasser, dem der achte Theil Alkohol von 50 Proc. zugesetzt ist, auskocht, den Auszug heiss filtrirt und erkalten lässt. Das in grauen Flocken ausgeschiedene unreine Luteolin wird alsdann in wenig heissem Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser hineinfiltrirt und die trübe Mischung zum Kochen erhitzt. Die weitere Reinigung des beim Erkalten wieder ausgeschiedenen Luteolins geschieht durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol. Das Luteolin bildet kleine, gelbe, glänzende Nadeln, welche $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Es schmilzt unter Zersetzung oberhalb 320° C. Es ist löslich in 14 000 Thln. kalten und in 5000 Thln. kochenden Wassers, in 37 Thln. Alkohol und in 625 Thln. Aether. Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit tiefgelber Farbe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegt. Kochende Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Wenig Eisenchlorid ruft eine grüne Färbung hervor.

Morin: $C^{15}H^{10}O^7 + 2H^2O$ (Morinsäure), findet sich neben Maclurin (siehe S. 1213) im Gelbholz, dem Stammholz von *Morus tinctoria* s. *Maclura tinctoria*, sowie in dem Holz von *Artocarpus integrifolia* (neben farblosem Cyanomaclurin). Behufs Gewinnung desselben wird das bei der Darstellung des Maclurins (s. S. 1213) ausgeschiedene Rohmorin mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gekocht, um den beigemengten Morinkalk zu zersetzen, das ausgeschiedene Morin nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung noch heiss mit zwei Drittel ihres Volums an heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Morin in gelben Nadeln aus, die durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol farblos erhalten werden. Das Morin bildet glänzende, farblose, schwach bitter schmeckende, schwach sauer reagirende Nadeln, die 2 Mol. H^2O enthalten. An der Luft färbt es sich durch Aufnahme von Ammoniak gelb. Es löst sich in 4000 Thln.

*) Nach Schützenberger $C^{12}H^8O^5 + 1\frac{1}{2}H^2O$, nach Perkin: $C^{15}H^{10}O^6$.

kalten und in 1060 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Aether. Von wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es leicht, und zwar mit tiefgelber Farbe gelöst. Eisenchlorid färbt die alkoholische Morinlösung olivengrün. Durch schmelzendes Kalihydrat wird Phloroglucin, Resorcin und Oxalsäure gebildet. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Trinitroresorcin (s. S. 939). Wird die saure, wässerige Lösung des Morins mit Natriumamalgam behandelt, so tritt zunächst eine blaue, dann grüne und endlich gelbe Färbung ein; die Lösung enthält alsdann Phloroglucin. Die saure, alkoholische Lösung des Morins färbt sich durch Natriumamalgam roth in Folge der Bildung von Isomorin, welches sich beim Abdampfen in rothen Krystallen ausscheidet; beim Erhitzen der Lösung unter Zusatz von etwas Aetzkali geht das Isomorin wieder in Morin über. Bei der Destillation des mit 4 Thln. Sand gemischten Morins entsteht eine kleine Menge Paramorin in gelben, wolligen Nadeln. Die Lösung desselben wird durch Eisenchlorid nur wenig gefärbt.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht β-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2—CO.OH$, in farblosen, bei 197° C. schmelzenden Krystallen. Brom erzeugt in alkoholischer Lösung Tetrabrommorin: $C^{15}H^6Br^4O^7 + 2^1/_2 H^2O$, feine, wasserfrei bei 258° C. schmelzende Nadeln. Rauchende Schwefelsäure führt im Wasserbad das Morin in Morinsulfosäure: $C^{15}H^9O^7.SO^3H + 2H^2O$, über, die schwer löslich in kaltem Wasser ist.

Als Orseille, Persio und Lackmus werden Farbstoffe bezeichnet, welche aus verschiedenen Flechtenarten durch einen eigenthümlichen Gährungsprocess gebildet werden. Als die Grundsubstanz derselben ist das Orcin: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2 + H^2O$ (s. S. 943), zu betrachten, welches zum Theil bereits fertig gebildet in jenen Flechten vorkommt, zum Theil erst als Zersetzungsproduct der Flechtensäuren erzeugt wird. Bei Gegenwart von Luft, Feuchtigkeit und Ammoniak verwandelt sich das Orcin in das Orceïn: $C^{28}H^{24}N^2O^7$, welches den wesentlichsten färbenden Bestandtheil der Orseille ausmacht:

$$4C^7H^8O^2 + 2NH^3 + 6O = C^{28}H^{24}N^2O^7 + 7H^2O.$$

Findet die Einwirkung des Ammoniaks und der feuchten Luft auf Orcin bei Gegenwart von Alkalicarbonaten statt, so entsteht, vermuthlich durch Oxydation des zunächst gebildeten Orceïns, der Farbstoff des Lackmus.

Das Orceïn: $C^{28}H^{24}N^2O^7$, lässt sich leicht erhalten, wenn man 100 Thle. krystallisirten Orcins in einem Kolben in 200 Thln. Salmiakgeist von 22 Proc. löst, diese Lösung mit 1200 Thln. Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proc. versetzt und diese Mischung drei bis vier Tage sich selbst überlässt. Die violette, breiartige Masse wird hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert, der Niederschlag gesammelt, mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Aus dem roth gefärbten Filtrat lässt sich noch etwas Orceïn durch Eindampfen und Zufügen von Kochsalz abscheiden. Dem so erhaltenen Rohorceïn lässt sich durch Aether ein gelber Farbstoff entziehen. Nach Entfernung desselben kocht man das Rohorceïn mit Alkohol aus, filtrirt von einem in Alkohol unlöslichen, lackmusähnlichen Farbstoff ab, engt die alkoholische Lösung ein und versetzt sie mit heissem Wasser, bis sich auf der Oberfläche goldglänzende Flecken zeigen. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Orceïn allmälig als ein braunes, krystallinisches Pulver aus. Das Orceïn ist unlöslich in Wasser und in Aether, löslich mit carminrother Farbe in Weingeist, Aceton und Essigsäure. In

wässerigem Ammoniak löst es sich mit blauvioletter Farbe. Das Gleiche ist der Fall bei Anwendung von Lösungen der Aetzalkalien und der Alkalicarbonate. Aus diesen Lösungen scheiden Säuren wieder das Orceïn, die meisten Metallsalze dagegen rothe Farbenlacke ab. Durch nascirenden Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Agentien wird das Orceïn entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Orceïn mit blauvioletter Farbe.

Orseille. Zur Darstellung der Orseille dienen besonders Flechten der Familien *Roccella* und *Lecanora* (*R. tinctoria*, *R. fuciformis*, *R. Montagnei*, *L. parella*, *L. tartarea* etc.). Die Bereitung der Orseille geschieht besonders in Frankreich und in England. Zu diesem Zweck werden die getrockneten Flechten in ein feines Pulver verwandelt, mit gefaultem Harn oder in neuerer Zeit mit Ammoniaklösung übergossen und einige Wochen der Gährung überlassen. Zuweilen wird dem Gemisch auch etwas Kalk und etwas Alaun, auch wohl etwas Arsenigsäureanhydrid zugesetzt, um die Fäulniss zu verhindern. Die Orseille kommt als ein röthlicher oder purpurfarbener Teig — *Orseille en pâte* — von eigenthümlich veilchenartigem Geruch und von alkalischem Geschmack in den Handel. In Frankreich unterscheidet man *Orseille de mer* und *Orseille de terre*, je nachdem zur Gewinnung ausländische Flechten (von den canarischen Inseln, den Mittelmeerküsten, Madagascar, Lima etc.) oder einheimische Flechten (aus der Auvergne, den Pyrenäen etc.) verwendet werden. Die blauvioletten oder rothvioletten Nüancen der pastenförmigen Orseille werden durch grösseren oder geringeren Zusatz von Kalk oder Ammoniak bei der Bereitung bedingt. Orseilleextract oder Orseillecarmin wird durch Auslaugen der rohen Orseille und Eindampfen der Lösung in Vacuumapparaten gewonnen. Der Orseillepurpur oder der *Pourpre français* ist ein Orseille-Kalklack, welcher durch Fällung der an der Luft kirschroth gewordenen, ammoniakalischen Lösungen der unreinen Flechtensäuren mit Chlorcalcium erhalten wird. Orseilleblau und Orseilleviolett resultiren aus den Farbstoffflechten durch gewisse Modificationen der Darstellungsweise, namentlich in der Menge und in der Art des Ammoniakzusatzes. Der färbende Bestandtheil der Orseillepräparate ist, wie bereits erwähnt, im Wesentlichen das Orceïn. Das von Kane daraus isolirte Azoerythrin, ebenso die Erythroleïnsäure sind vorläufig nur Körper von sehr zweifelhafter Natur.

Der Persio (Cudbear, rother Indigo) ist ziemlich dasselbe Präparat wie die Orseille, nur ist derselbe noch getrocknet und durch Mahlen und Beuteln in ein feines, röthlichviolettes Pulver verwandelt. Es wurde früher besonders in Schottland, aus Lecanoraarten dargestellt, später aber auch in Frankreich, England und Deutschland (Stuttgart) bereitet.

Seit dem Aufblühen der Theerfarbenindustrie haben die rothen und violetten Flechtenfarbstoffe in der Färberei nur noch eine geringe Bedeutung.

Zum Nachweis von Orseille oder Persio im Wein versetze man 20 bis 50 ccm desselben mit Bleiessig im Ueberschuss und filtrire nach dem Absetzen. Orseille enthaltender Wein liefert einen blauen Niederschlag und ein röthlichgelbes Filtrat, Persio enthaltender einen violetten Niederschlag und ein röthliches Filtrat, wogegen echter Rothwein unter den gleichen Bedingungen eine schiefergraue Fällung und, mit Ausnahme der italienischen, farbstoffreichen Weine (siehe unten) ein ungefärbtes Filtrat giebt. Schüttelt man alsdann das Filtrat, in welchem Bleiessig keinen Niederschlag mehr giebt, mit Amylalkohol, so nimmt letzterer bei Anwesenheit von Orseille und Persio eine rothe Färbung an. Diese Rothfärbung unterscheidet sich von der des Fuchsins (vergl. S. 1063), welches unter obigen Bedingungen ebenfalls von Amylalkohol gelöst werden

würde, dadurch, dass dieselbe weder auf Zusatz von Salzsäure, noch auf Zusatz von Ammoniak verschwindet, während dies bei der Fuchsinfärbung der Fall ist. Bei vielen sehr dunkel gefärbten (besonders italienischen) Rothweinen ist oft das Filtrat vom Bleiniederschlag röthlich gefärbt, diese röthliche Färbung wird jedoch gewöhnlich von Amylalkohol nicht aufgenommen.

Lackmus wird besonders in Holland aus denselben Flechten dargestellt, welche zur Fabrikation der Orseille dienen, namentlich aus Roccella-, Lecanora- und Variolariaarten, die auf den canarischen Inseln, den Azoren und in Schweden und Norwegen gesammelt werden. Die Behandlung der Flechten weicht behufs Darstellung von Lackmus dadurch von derjenigen, durch welche Orseille producirt wird, ab, dass man dieselben nicht nur unter Luftzutritt mit ammoniakalischen Flüssigkeiten gähren lässt, sondern gleichzeitig Alkalicarbonat zufügt. Zu diesem Zweck werden die gemahlenen Flechten mit ihrem halben Gewicht Pottasche und einem Ueberschuss von Harn oder Ammoniumcarbonatlösung versetzt und die Masse alsdann einige Wochen lang sich selbst überlassen. Es tritt allmälig eine Gährung ein, durch welche die Masse braun, violett und schliesslich blau gefärbt wird. Der entstandene blaue Brei wird alsdann mit Kreide und Gyps gemengt und die durch ein Sieb gegossene Masse zu kleinen Tafeln oder Würfeln geformt, welche im Schatten getrocknet werden.

Aus reinem Orcin erhält man den Lackmusfarbstoff, indem man dasselbe mit Ammoniak und krystallisirter Soda einige Tage lang auf 60 bis 80° C. bei Luftzutritt erwärmt; es entsteht allmälig eine blauviolette Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure den Lackmusfarbstoff abscheidet. Derselbe bildet eine rothbraune, amorphe Masse, welche nur wenig in Wasser mit weinrother Farbe, kaum in Alkohol und Aether löslich ist. Mit Alkalien bildet er leicht lösliche, blau gefärbte Salze, deren Färbung auf Zusatz von Säuren in Zwiebelroth übergeht. Das färbende Princip des Lackmus scheint hiernach eine roth gefärbte, schwache Säure zu sein, deren Alkalisalze intensiv blau gefärbt sind; der käufliche, in veilchenblauen Würfeln (deren Hauptmasse aus Kreide und Gyps besteht) im Handel befindliche Lackmus enthält das Kaliumsalz derselben. Die von Kane aus dem Lackmus isolirten Verbindungen, das Azolitmin, das Erythrolitmin, das Erythroleïn und das Spaniolitmin, von denen die beiden ersten als Kalium- und Calciumsalze die Hauptmasse des färbenden Princips ausmachen sollen, sind vorläufig nicht als chemische Individuen anzusehen.

Das Lackmuspigment ist nicht nur sehr empfindlich gegen Säuren und Alkalien, worauf seine Anwendung als Indicator in der Maassanalyse und zur Herstellung von Reagenspapier beruht, sondern erleidet auch auf andere Weise leicht Veränderungen. Sowohl reducirende Agentien (selbst auch Schwefelwasserstoff), als auch oxydirende Körper wirken entfärbend auf den Lackmusfarbstoff ein. Auch bei der Aufbewahrung des wässerigen Auszuges in verschlossenen Gefässen findet allmälig eine Entfärbung statt; bei Luftzutritt wird jedoch die ursprüngliche Färbung regenerirt.

Zur Bereitung einer empfindlichen Lackmustinctur befreit man zunächst den käuflichen Lackmus durch Extrahiren mit warmem Alkohol von einem rothen, gelbgrün fluorescirenden Farbstoff, zieht alsdann den Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge kalten Wassers aus und filtrirt die Lösung, nachdem sie sich durch Absetzen vollständig geklärt hat. Die auf diese Weise erhaltene, tiefblaue Flüssigkeit ist alsdann tropfenweise mit so viel verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, bis eine Probe des Liquidums bei sehr starker Verdünnung mit reinem, destillirtem Wasser violett gefärbt erscheint.

Die Lackmuslösung werde hierauf vor Staub und Licht geschützt, nöthigenfalls unter Zusatz von 10 Proc. Alkohol, in offenen Gefässen aufbewahrt.

Die Empfindlichkeit der Lackmuslösung lässt sich nach Wartha noch vermehren, wenn man die wässerige Farbstofflösung vor der Neutralisation mit etwas reinem Sand zur Trockne eindampft und den Rückstand, nach dem Zerreiben, mit absolutem Alkohol, der etwas Essigsäure enthält, auszieht, um hierdurch einen scharlachrothen, ziemlich indifferenten Farbstoff zu entfernen. Der Rückstand wird hierauf durch Trocknen im Wasserbad von Essigsäure befreit, alsdann mit etwas alkalihaltigem Wasser ausgezogen und die erzielte Lösung, wie oben erörtert ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt.

Die dem eigentlichen Lackmuspigment beigemengten indifferenten Farbstoffe lassen sich nach Kretzschmar auch dadurch enfernen, dass man den kalt bereiteten wässerigen Auszug des käuflichen Lackmus mit etwas Sand und so viel Salzsäure eindampft, dass die Flüssigkeit nach dem Entweichen der Kohlensäure noch stark roth gefärbt ist. Die zurückbleibende trockne, braunrothe Masse wird alsdann zerrieben, zunächst mit heissem, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und endlich mit heissem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, ausgezogen. Die blaue Flüssigkeit werde schliesslich, wie oben erörtert ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt.

Ein sehr empfindliches Lackmuspigment — Azolitmin — lässt sich auch in folgender Weise herstellen: 100 g grob gepulverter Lackmus wird drei- bis viermal mit heissem Wasser extrahirt, die filtrirten Auszüge werden auf 200 ccm eingedampft, alsdann mit 20 g Salzsäure von 25 Proc. versetzt und so lange der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, bis alle Salzsäure entfernt ist. Die in dem Dialysator verbleibende Flüssigkeit ist alsdann von ausserordentlicher Empfindlichkeit. Zur Isolirung des Farbstoffs dampft man dieselbe auf ein mässiges Volum ein, fällt den Farbstoff mit Alkohol aus, sammelt ihn nach dem Absetzen und trocknet ihn bei mässiger Wärme. Dieses Präparat löst sich leicht in Wasser, besonders nach Zusatz einer Spur Alkali.

Zur Herstellung von Lackmuspapier zieht man Streifen von feinem Schreibpapier durch die nach obigen Angaben bereitete, in einem flachen Gefäss befindliche Lackmustinctur hindurch und trocknet die gefärbten Papiere auf Fäden an einem schattigen, vor Säure- und Ammoniakdämpfen geschützten Ort. Bei Anwendung von neutraler Lackmuslösung (s. oben) resultirt hierbei ein neutrales, violett gefärbtes Lackmuspapier, welches sowohl auf Säuren als auch Alkalien empfindlich reagirt. Zur Erzielung von blau, bezüglich roth gefärbtem Lackmuspapier ist es nur erforderlich, der obigen neutralen Lackmustinctur noch eine Spur verdünnter Kalilauge, bezüglich verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen.

Pipitzahoinsäure: $C^{15}H^{20}O^3$ (Perezon), findet sich in der als Purgirmittel verwendeten Wurzel von *Trixis pipitzahuac* oder *Drumerilia Humboldtia* (Mexico). Zur Darstellung derselben extrahirt man die gepulverte Wurzel mit Alkohol, giesst den genügend concentrirten Auszug in Wasser von 50° C. und krystallisirt die hierdurch abgeschiedenen goldglänzenden Blättchen aus verdünntem Alkohol oder Benzol um. Sie bildet goldglänzende, sublimirbare, bei 104° C. schmelzende Blättchen, die mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. In Wasser ist sie fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. In Kalilauge löst sie sich mit tiefvioletter Farbe. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Monoacetylpipitzahoinsäure: $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^3$, in farblosen, bei 115°C. schmelzenden, rhombischen Prismen. Durch Reductionsmittel wird die Pipitzahoinsäure in farblose, unbeständige Hydropipitzahoinsäure übergeführt. Hydroxylamin bildet in alkalischer

Lösung Amidopipitzahoinsäure: $C^{15}H^{19}(NH^2)O^3$, braune, bei 153 bis 154° C. schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, geht letztere Säure in Oxypipitzahoinsäure: $C^{15}H^{20}O^4$, über; glänzende, rothgelbe, bei 138° C. schmelzende Blättchen. Wird die Lösung der Oxypipitzahoinsäure in concentrirter Schwefelsäure auf 60 bis 80° C. erwärmt, so wird durch Wasserzusatz Perezinon: $C^{15}H^{18}O^3$, in gelben, bei 143 bis 144° C. schmelzenden Nadeln abgeschieden.

Die Pipitzahoinsäure scheint ein Alkylderivat eines Oxybenzochinons zu sein.

Polychroit: $C^{44}H^{70}O^{28}$, nach Kayser (Crocin), der Farbstoff des Safrans, der getrockneten Narben von *Crocus sativus*, wird erhalten, indem man den bei 100° C. getrockneten Safran zunächst mit Aether von fettem Oel etc. befreit, dann mit Wasser kalt erschöpft, letzteren Auszug mit reiner, frisch ausgeglühter Thierkohle schüttelt, die farbstoffhaltige Kohle auswäscht, trocknet und mit Alkohol von 90 Proc. auskocht. Nach Entfernung des Alkohols verbleibt eine spröde, gelblichbraune Masse, die zerrieben ein rein gelbes Pulver liefert. In Wasser und Alkohol ist der so erhaltene Farbstoff leicht löslich, wenig löslich aber in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Safranfarbstoff zunächst indigblau*), dann violett und zuletzt braun; concentrirte Salpetersäure ruft zunächst eine blaue, dann eine gelbe Färbung hervor. Bleiessig, Kalkwasser und Barytwasser verursachen bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung in der wässerigen Lösung des Polychroits. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt der Polychroit in Glycose (Crocose) und amorphes, rothes Crocetin: $C^{34}H^{46}O^9$. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich das Crocetin wie der Polychroit.

Pikrocrocin: $C^{38}H^{66}O^{17}$ nach Kayser, Safranbitter, scheidet sich allmälig krystallinisch aus dem Aetherauszug des getrockneten Safrans ab. Dasselbe wird durch Filtriren von der ätherischen, Fett und ätherisches Oel enthaltenden Lösung getrennt, mit Aether gewaschen und aus siedendem Aether umkrystallisirt. Farblose, prismatische, bei 75° C. schmelzende Krystalle von bitterem Geschmack, die leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether löslich sind. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Pikrocrocin in einen zuckerartigen, Fehling'sche Kupferlösung reducirenden Körper, Crocose, und ein nach Safran riechendes Terpen: $C^{10}H^{16}$. Ob letzteres mit dem Terpen des ätherischen Safranöls identisch ist, ist nicht bekannt.

Mit dem Polychroit oder Crocin soll nach Rochleder und Meyer der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten, der Früchte von *Gardenia grandiflora*, identisch sein, was jedoch von Weiss bestritten wird. Der Gardeniafarbstoff: $C^{58}H^{86}O^{31}$, verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Lösungsmittel wie der Polychroit. Durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure soll er in Glycose und in Crocetin: $C^{34}H^{46}O^{11}$, gespalten werden.

Ob der Farbstoff der *Fabiana indica* mit dem Polychroit identisch ist, ist zweifelhaft.

Purpur der Alten (Punicin), wird aus einem schwach gelblich gefärbten Secret der sogenannten Purpurschnecken, *Purpurea lapillus*, *P. haemastoma*, *P. patula*, *Murex brandaris*, *M. erinaceus*, *M. trunculus* etc., durch Einwirkung des Lichts gebildet. Die färbende Secretion jener Schalthiere ist als eine gelb-

---

*) Dieses Verhalten dient auch zur Charakterisirung des echten Safranpulvers. Ueber sonstige Prüfung des Safrans siehe E. Vinassa, Archiv der Pharmacie 1892, S. 353 u. f.

liche, eiterartige Substanz in einem kleinen, weisslichen Gehäuse (unter der Schale) nahe dem Kopfe enthalten. Wird ein Stück weissen Leinenzeuges mit diesem Secret getränkt und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt, so geht das ursprüngliche Gelb durch Grün und Blau in Purpur- oder Scharlachroth über. Gleichzeitig tritt ein knoblauchartiger Geruch auf. Das Tageslicht ist unerlässlich für die Bildung dieses Farbstoffs, wogegen Sauerstoff dazu nicht erforderlich ist. Zieht man das farbstoffliefernde Secret aus dem gepulverten Gehäuse durch Aetheralkohol aus, so scheidet sich aus dieser Lösung im Licht allmälig ein körnig-krystallinisches, purpurfarbiges, sublimirbares Pulver aus, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, leicht löslich in kochendem Anilin ist. In heissem Phenol löst sich der Farbstoff mit himmelblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother, allmälig in Grün übergehender Farbe. Die sublimirten Farbstoffkrystalle erscheinen im reflectirten Licht bronzefarben, im durchfallenden Licht tiefblau oder, wenn sie sehr dünn sind, purpurroth.

Santalin: $C^{15}H^{14}O^{5}$ *) (Santalsäure), ist in dem rothen Santelholz (von *Pterocarpus santalinus*) und in dem Caliaturholz enthalten. Zur Darstellung desselben zieht man geraspeltes Santelholz mit kaltem Alkohol aus, kocht den Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszugs wiederholt mit Wasser aus, löst ihn alsdann in Alkohol von 60 bis 80 Proc. auf, fällt die Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, wäscht den dunkelvioletten Niederschlag mit heissem Alkohol aus und zerlegt ihn dann, suspendirt in Alkohol, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Beim freiwilligen Verdunsten der blutroth gefärbten alkoholischen Lösung verbleibt das Santalin als rothe Masse, welche durch Lösen in salzsäurehaltigem Alkohol, Ausfällen der Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol gereinigt wird. Das Santalin bildet rothe, mikroskopische, bei 104° C. schmelzende Prismen (nach Franchimont eine amorphe, rothe Masse), welche unlöslich in Wasser sind. Aether löst das Santalin mit gelber, Alkohol mit grosser Leichtigkeit mit blutrother, Ammoniak- und Aetzalkalien mit violetter Farbe. Es trägt den Charakter einer schwachen Säure, deren Salze meist unlösliche, rothe Lacke bilden. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Resorcin und Essigsäure, concentrirte Salpetersäure Oxalsäure und eine Nitrosäure (Styphninsäure?). Durch sehr concentrirte Salzsäure wird es beim Erhitzen auf 150 bis 180° C. unter Abspaltung von Chlormethyl zersetzt. Kaliumpermanganat zerlegt das Santalin in Oxalsäure, Essigsäure und eine vanillinartig riechende Substanz.

Santal: $C^{8}H^{6}O^{3}$, wird aus dem Santelholz dargestellt durch Auskochen mit ätzkalihaltigem Wasser, Fällen des Auszugs mit Salzsäure und Extrahiren des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags mit Aether. Der Aether zieht zunächst Santal aus, später einen Körper der Formel $C^{14}H^{12}O^{4}$, welcher ein zinnoberrothes, grünglänzendes Pulver bildet, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leicht mit purpurrother Farbe löslich in Aetzalkalien. Um das Santal zu gewinnen, verdunstet man den zuerst erhaltenen ätherischen Auszug, setzt zu dem Rückstand Alkohol und lässt die Flüssigkeit an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich wiederholt aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Das Santal bildet farblose Blättchen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Kali- und Natronlauge sind. Die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft rasch eine rothe Farbe an. Eisen-

*) Nach Franchimont $C^{17}H^{16}O^{6}$.

chlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelroth. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure. Brom bildet Dibromsantal: $C^8H^4Br^2O^3$; kleine, in Alkohol schwer lösliche Krystallkörner.

Pterocarpin: $C^{20}H^{16}O^6$, und Homopterocarpin: $C^{24}H^{24}O^6$. Zur Gewinnung dieser Verbindungen mischt man 600 Thle. Santelholz mit 150 Thln. gelöschten Kalks, trocknet die angefeuchtete Masse ein und zieht sie dann mit Aether aus. Den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung kocht man hierauf mit Alkohol von 85 Proc. aus und krystallisirt das sich aus dieser Lösung ausscheidende Pulver aus Aether um. Das hierbei resultirende Gemisch von Pterocarpin und Homopterocarpin ist durch Schwefelkohlenstoff zu trennen, in dem in der Kälte nur das Homopterocarpin löslich ist.

Das Pterocarpin (zu 0,1 Proc. im Santelholz) bildet, aus Chloroform krystallisirt, monokline, bei 152° C. schmelzende Prismen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und in Aether sind. Concentrirte Salpetersäure löst es mit smaragdgrüner Farbe. Brom erzeugt krystallinisches Monobrompterocarpin: $C^{20}H^{15}BrO^6$.

Das Homopterocarpin (zu 0,5 Proc. im Santelholz) krystallisirt in langen, bei 86° C. schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol sind. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° C. liefert es Chlormethyl und Resorcinäther: $(C^6H^4.OH)^2O$. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Phloroglucin; rauchende Salpetersäure, neben harzartigen Producten, Trinitroorcin; Brom, je nach den Bedingungen, Mono- und Hexabromhomopterocarpin.

Ob das Santal, das Pterocarpin und das Homopterocarpin bereits fertig gebildet im Santelholz vorkommen, ist nicht bekannt. Das Santalid, das Santalidid, das Santaloid, das Santaloidid und das Santaloxyd, welche besonders in dem wässerigen Santelholzauszuge enthalten sein sollen, sind als Verbindungen von höchst zweifelhafter Natur zu betrachten.

Aus dem Holz von *Santalum Praesii* isolirte A. Berkenheim einen in rothen, bei 102° C. schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper $C^{15}H^{24}O^2$, dessen Monoacetylderivat bei 69° C. schmilzt.

Der Weinfarbstoff (Oenolin, Oenolinsäure, Oenocyanin), welcher sich in der Beerenhaut der blauen Weinbeere ablagert, ist sowohl in den verschiedenen Weinsorten, als auch in den verschiedenen Reifezuständen der Beeren stets derselbe. Er scheint in Beziehung *) zu stehen zu dem Farb-

*) Der Heidelbeerfarbstoff ist nach Vogel nicht identisch mit dem Weinfarbstoff, entgegen der Angabe von Andree und von R. Heise.

Zur Gewinnung des Heidelbeerfarbstoffs extrahirt man die Heidelbeeren mit Alkohol von 50 Proc., fällt diese Lösung mit Bleiessig aus, sammelt den Niederschlag, trocknet ihn und wäscht ihn, nach dem Zerreiben, mit kaltem und mit heissem Wasser aus. Nach abermaligem Trocknen wird dieser Bleiniederschlag zunächst mit Aether, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, extrahirt, alsdann mit reinem Aether wiederholt ausgezogen und endlich das Ungelöste mit Methylalkohol digerirt. Aus letzterer Lösung scheidet dann Aether ein carmoisinrothes Pulver aus, welches aus zwei Farbstoffen besteht, die nach R. Heise mit denen des Rothweins völlig übereinstimmen. Von diesen Farbstoffen ist einer in saurem Wasser unlöslich (A): $C^{14}H^{17}O^7$, der andere (B), bei weitem vorwiegende: $C^{20}H^{24}O^{12}$, darin mit schön rother Farbe löslich. Farbstoff (B) soll beim Kochen mit Säuren, unter Abspaltung von Traubenzucker, in Farbstoff (A) übergehen.

stoff der Heidelbeeren und vielleicht noch einiger anderer Beerenfrüchte (Maulbeeren, Brombeeren). Der blaue Weinfarbstoff lagert sich erst mit fortschreitender Reife mehr und mehr in den Beerenhäuten ab, so dass die reifen Beeren südlicher Lagen fast schwarz erscheinen. In unreifen, stark säurehaltigen Beeren erscheint er mehr oder minder roth gefärbt. Werden die zerquetschten Weinbeeren mit den blauen Schalen der Gährung unterworfen, so geht der rothe Weinfarbstoff, unter Mitwirkung der Säuren des Weinsaftes, namentlich der darin enthaltenen Gerbsäure, in dem Maasse mit violettrother Farbe in Lösung, als die Alkoholbildung fortschreitet. Der Gährungsprocess an sich modificirt den Weinfarbstoff in seinen Eigenschaften nicht, die Weinbeeren liefern daher vor und nach der Gährung noch den gleichen Farbstoff. Junge Rothweine zeigen eine lebhaft violettrothe Färbung und liefern beim kräftigen Schütteln, je nach der Tinte ihrer Färbung, einen mehr oder minder lebhaft gefärbten Schaum. Bei längerem Lagern verliert der Rothwein den violetten Farbenton und nimmt mehr eine feurig weinrothe Färbung an, welche mit vorschreitendem Alter einen Stich ins Bräunliche erhält. Der Weinfarbstoff an sich erleidet hierbei nur eine geringe Veränderung, es wird diese allmälige Aenderung der Färbung vielmehr einestheils bedingt durch eine Aenderung des Mengenverhältnisses, welches zwischen dem Weinstein, der Gerbsäure und anderen in dem Wein vorhandenen, die Löslichkeit des Weinfarbstoffs in verdünntem Alkohol verursachenden Pflanzensäuren und dem Weinfarbstoff selbst obwaltet, anderentheils durch eine Veränderung, welche die Extractivstoffe und die anderen Bestandtheile des Weins im Laufe der Zeit bezüglich der Farbe und der sonstigen Beschaffenheit erleiden.

I. Zur Darstellung des Weinfarbstoffs zieht man die mit Wasser gut ausgewaschenen, blauen Weinbeerschalen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit basischem Bleiacetat, suspendirt den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff. Das entstandene Schwefelblei, welchem die überwiegende Menge des Weinfarbstoffs beigemengt ist (ein Theil desselben geht durch die frei gemachten organischen Säuren in Lösung), wird alsdann gesammelt, ausgewaschen und mit essigsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Die erzielte blutroth gefärbte Lösung wird hierauf im Wasserbad verdunstet, und der verbleibende, indigblau gefärbte Rückstand noch durch Auskochen mit Aether von beigemengtem Fett befreit. In gleicher Weise lässt sich der Weinfarbstoff auch aus Bordeaux- und anderen Rothweinen darstellen.

II. Der Rothweinfarbstoff kann aus obigem Bleiniederschlag auch derartig isolirt werden, dass man denselben nach dem Auswaschen trocknet, pulverisirt und im Verdrängungsapparat (s. S. 1014) zunächst mit Aether, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, und alsdann mit reinem Aether extrahirt. Der auf diese Weise von Weinsäure, Gerbsäure, Fett etc. befreite Bleiniederschlag wird hierauf getrocknet, mit heissem Alkohol ausgezogen, so lange dieser noch Farbstoff aufnimmt, die Lösungen auf ein kleines Volum eingedampft und der Farbstoff aus dem Rückstand durch Zusatz von viel Wasser gefällt.

Das Oenolin bildet eine fast schwarze, in dünner Schicht indigblaue, amorphe Masse, deren Zusammensetzung nach Glénard der Formel $C^{10}H^{10}O^{5}$ oder $C^{21}H^{20}O^{10}$ (?) entspricht. In reinem Wasser ist dasselbe unlöslich, dagegen wird es von gerbsäure- und weinsäurehaltigem Wasser gelöst. Das nach I. (Mulder) bereitete, mehr blau gefärbte Oenolin ist in reinem Alkohol und in Aether unlöslich; Alkohol, der eine Spur Essigsäure enthält, löst es dagegen mit blauer, bei mehr Essigsäure mit blutrother Farbe. Das nach II. (Glénard)

dargestellte, mehr roth gefärbte Oenolin ist auch in reinem Alkohol, und zwar mit carmoisinrother Farbe löslich. Da die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser Oenoline nur in dem Umstand eine Erklärung findet, dass das eine oder das andere derselben bereits bei der Abscheidung eine Veränderung erlitten hat, so mögen im Nachstehenden nur die Reactionen Erwähnung finden, welche der Farbstoff in notorisch echtem Rothwein liefert.

Die quantitative Bestimmung des Farbstoffs im Rothwein pflegt gewöhnlich gemeinschaftlich mit der des Gerbstoffs ausgeführt zu werden, und zwar bedient man sich hierzu meist der von Löwenthal angegebenen, von Neubauer verbesserten Methode. Dieselbe beruht darauf, dass ein Gemenge von Gerbstoff und Indigo, bezüglich von Gerbstoff, Indigo und Oenolin derartig von Chamäleonlösung unter Entfärbung oxydirt wird, dass, wenn aller Indigo zerstört, also die blaue Farbe vollständig verschwunden ist, auch aller Gerbstoff und alles Oenolin oxydirt ist, mithin der Endpunkt der Einwirkung leicht erkannt werden kann. An Lösungen sind hierzu erforderlich:

1. eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 6 Liter Wasser;

2. eine Lösung von 2 g reinsten, bei 100° C. getrockneten Tannins in 1000 ccm Wasser;

3. eine Lösung von 30 g teigförmigen, reinen Indigcarmins (frei von Indigroth) in Wasser, verdünnt zu 1000 ccm Flüssigkeit. Zur Prüfung der Indigolösung versetze man 20 ccm derselben mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser, und füge von obiger Chamäleonlösung zu. Bei gutem Indigcarmin geht die blaue Färbung durch Dunkelgrün, Hellgrün, Gelbgrün in reines Goldgelb über.

Um zu ermitteln, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation des Indigo allein oder gemengt mit Tannin erforderlich ist, werden 20 ccm obiger Indigolösung mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser versetzt, das betreffende Gefäss (Becherglas) wird auf einen weissen Untergrund gestellt und unter stetem, starkem Umrühren so viel von obiger Chamäleonlösung aus einer Gay-Lussac'schen Bürette zugefügt, bis die Mischung eine rein goldgelbe Farbe angenommen hat; es seien verbraucht a ccm. Hierauf werden 20 ccm Indigolösung und 10 ccm Tanninlösung (enthaltend 0,02 g Tannin) mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser gemischt und in gleicher Weise mit Chamäleonlösung titrirt; es seien verbraucht b ccm. Es werden somit $b - a$ ccm Chamäleonlösung 0,02 g Tannin entsprechen. Es ist zweckmässig, wenn a mindestens halb so gross als b ist.

Bei der Bestimmung des Oenolins + Gerbstoff im Rothwein wird der Wirkungswerth beider Stoffe mit dem der Tanninlösung einfach identificirt; das Resultat kann daher naturgemäss nur eine annähernde Genauigkeit haben. Die Bestimmung selbst gelangt derartig zur Ausführung, dass man zunächst eine abgemessene Menge Wein durch Eindampfen von Alkohol befreit und den Rückstand nach dem Erkalten wieder bis zum ursprünglichen Volum verdünnt. 10 ccm dieser Flüssigkeit werden alsdann mit 20 ccm obiger Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser in einem Becherglas gemischt und mit obiger, ihrem Wirkungswerth nach bekannten Chamäleonlösung titrirt. Da jedoch in dem Rothwein ausser Gerbstoff und Farbstoff auch noch andere Körper durch Chamäleonlösung oxydirt werden, so ist noch eine zweite, diesem Umstand Rechnung tragende Titration erforderlich. Zu diesem Zweck wird ein Theil der zur ersten Titration benutzten Weinflüssigkeit durch Schütteln mit reiner Thierkohle von Farb- und Gerbstoff befreit, die farblose Flüssigkeit durch ein trocknes Filter filtrirt und 10 ccm dieses Filtrats, wie vorher, mit 20 ccm Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und

	a. Bleiessig		b. Filtrat vom Bleiessig-niederschlag	
	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein
Rothwein	graublau, hell schieferfarben		farblos	
Malvenblüthen	grünblau	schmutzig blaugrün	farblos	farblos
Fliederbeeren	schön blau	schmutzig blaugrün	bläulich	Stich ins Bläuliche
Heidelbeeren	blaugrün	schmutzig blau	farblos	farblos
Cochenille	schön blauviolett	schön blauviolett	gelblich	farblos
Orseille (Persio) (s. auch S. 1604)	schön rothviolett	schmutzig violett	rosa	Stich ins Röthliche
Klatschmohnblüthen	schieferblau	graublau	Stich ins Röthliche	farblos
Fuchsin (andere Theerfarbstoffe verhalten sich ähnlich, s. auch S. 1063 u. 1616)	rosa	schmutzig rothviolett	fuchsinroth	fuchsinroth
Kirschsaft	schmutzig blau	schmutzig blau	bläulich	Stich ins Bläuliche
Campechenholz	schmutzig blau (dunkel)	schmutzig dunkelblau	farblos	farblos
Fernambukholz	rothviolett	schieferblau	blassrosa	Stich ins Röthliche
Kermesbeeren (s. auch S. 1615)	hellgrau, Stich ins Gelbliche	grau, Stich ins Bläuliche	gelblich	farblos

c. Kreide		d. Gebrannte Magnesia		e. Amylalkohol	
Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein
blass röthlich (schmutzig), Stich ins Violette		schieferfarben, Stich ins Grünliche, rasch braun mit Stich ins Violette		rosa	
schön blau	violettblau	schön grünblau	grünblau, allm. schmutzig violett	schön rothviolett	schön roth
violett	schmutzig violett	schön blaugrün (sehr beständig)	schmutzig blaugrün, Stich ins Violette	schön roth	schön roth
bläulich-violett	violett	schön blaugrün	blaugrün, allm. schmutzig violett	heidelbeersaftfarben	schön roth
schwarzgrün	schmutzig dunkelviolett	carminroth	schön purpurviolett	intensiv rothbraun	rothbraun
intensiv roth	schön rothviolett	schön rothviolett	schmutzig violett	intensiv kirschroth	schön roth
sehr blass röthlich	schmutzig rothviolett (blass)	schmutzig blau, Stich ins Violette	schmutzig violett	blassroth	rosa
fuchsinroth	fuchsinroth, Stich ins Violette	blass fuchsinroth, rasch erblassend	schmutzig grauviolett	fuchsinroth	fuchsinroth
schmutzig violett	violett	schmutzig blaugrau	graublau, allm. schmutzig violett	fast farblos	rosa
schmutzig blau	schmutzig blauviolett	dunkelviolett	schmutzig blauviolett	gelbbraun	rothbraun
sehr blass röthlich (schmutzig)	blassviolett	schön rosaroth	schmutzig violett, allmälig rothviolett	gelb	gelbbraun
schmutzig roth	schmutzig violett, Stich ins Bräunliche	schmutzig roth	graublau, allm. schmutzig violett	gelbbraun	rothbraun

750 ccm Wasser versetzt und abermals mit Chamäleonlösung bis zur Gelbfärbung titrirt. Die Differenz der hier und bei der vorigen Bestimmung gebrauchten Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung entspricht der Menge des in 10 ccm Wein vorhandenen Gerbstoffs + Oenolin, deren absolute Menge sich dann leicht unter Berücksichtigung des Wirkungswerths der Chamäleonlösung (b — a ccm = 0,02 g Gerbstoff + Oenolin, s. oben) berechnen lässt.

Die Erkennung fremder Farbstoffe im Rothwein ist in den meisten Fällen mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Obschon es für die praktischen Verhältnisse vollständig genügt, zu ermitteln, ob ein Wein überhaupt künstlich gefärbt ist, oder nicht, so ist selbst auch diese, scheinbar leichte Aufgabe in vielen Fällen nur dann mit sicherem Erfolg zu lösen, wenn ein notorisch echtes Vergleichsobject desselben Jahrgangs, derselben Sorte und möglichst der gleichen Lage zu Gebote steht. Obschon der Farbstoff in den verschiedenen Rothweinsorten an sich wohl kaum qualitative Unterschiede zeigt und die Farbe, die Lage, der Jahrgang, die Bereitungsweise und das Alter mehr einen Einfluss auf die Qualität desselben ausüben, so fallen doch häufig die mit verschiedenen, notorisch echten Weinen ausgeführten Reactionen verschieden aus, weil einestheils die Menge des vorhandenen Weinfarbstoffs und anderentheils das Verhältniss desselben zu den übrigen Weinbestandtheilen ein etwas abweichendes Verhalten gegen ein und dasselbe Reagens bedingen. Die Frage nach der Art des betreffenden fremden Farbstoffs dürfte, wenn es sich nicht um Fuchsin, Indigo und einige andere leicht zu kennzeichnende Farbstoffe handelt, nur in sehr seltenen Fällen nach dem Stand unserer heutigen Kenntnisse richtig zu beantworten sein.

In vorstehender Tabelle sind die Reactionen verzeichnet, welche dem Verfasser dieses Buches unter Anwendung eines notorisch echten Vergleichsobjects stets gute Dienste geleistet haben und die Entscheidung über Echtheit oder Unechtheit der Farbe des Rothweins ermöglichten. Die in der Tabelle angegebenen Farbenreactionen beziehen sich zum Theil auf echten französischen Rothwein, zum Theil auf Lösungen oder Auszüge von Farbstoffen, welche mit gutem Brauneberger aus den betreffenden Materialien derartig hergestellt wurden, dass sie die gleiche oder doch sehr annähernd die Farbenintensität zeigten wie der als Vergleichsobject angewendete Rothwein, und zum Theil auf Mischungen von 1 Thl. jenes gefärbten Weissweins mit 3 Thln. echten Rothweins.

Ueber die Art der Ausführung der in der erwähnten Tabelle verzeichneten Reactionen ist zu bemerken:

ad a. Je 25 ccm der betreffenden Mischungen wurden mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt; die angegebenen Färbungen beziehen sich auf die Farbe des auf dem Filter gesammelten Gesammtniederschlages. Die getrockneten Bleiessigniederschläge zeigen ebenso wenig wie deren Auszüge mit salzsäurehaltigem Alkohol oder Aether besonders bemerkenswerthe Unterschiede.

ad. c. Die Angaben beziehen sich auf die Färbung, welche je fünf Tropfen der untersuchten Weine nach dem successiven Eindringen in ein Stück tafelförmiger Kreide hervorriefen.

ad. d. Zur Ausführung dieser Reaction wurde eine kleine Messerspitze voll frisch ausgeglühter *Magnesia usta* auf einer weissen Porcellanplatte mit zwei bis drei Tropfen des zu untersuchenden Weins derartig in Berührung gebracht, dass die Masse einen dicklichen Brei bildete.

ad e. Je 10 ccm Wein wurden mit 2 ccm Amylalkohol geschüttelt.

Auch die Färbung des nach dem Verdampfen von 20 ccm Rothwein im Wasserbad verbleibenden Extracts liefert bisweilen Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Farbenechtheit.

Schüttelt man 10 bis 15 ccm Rothwein mit 5 ccm kalt gesättigter Brechweinsteinlösung und betrachtet dann die Mischung im auffallenden und im durchfallenden Licht, so zeigen nach J. Hertz echte Rothweine nur eine kirschrothe Färbung, wogegen Weine, die mit Pflanzenfarben versetzt sind, in verschiedene Nüancen von Violett übergehen, z. B. Klatschrosen dunkelkirschroth, Kirschen violett, Sambucusbeeren rothviolett, Heidelbeeren blauviolett, Ligusterbeeren rein violett. Tritt nicht sogleich eine Farbenänderung ein, so lässt man 12 bis 24 Stunden stehen, wobei sich dann ein gefärbter, flockiger Niederschlag abscheidet. Zu diesen Reactionen ist jedoch ebenfalls ein notorisch echtes Vergleichsobject (siehe oben) erforderlich.

Sehr junge Rothweine zeigen in ihrem Verhalten gegen die vorstehenden Reagentien eine gewisse Aehnlichkeit mit Rothwein, welcher mit Heidelbeersaft oder Heidelbeerauszug versetzt ist. Zur indirecten Erkennung von Heidelbeersaft kann unter Umständen eine Prüfung auf Citronensäure, welche in demselben in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten ist, dagegen in normalen Weinen fehlt, dienen. Um Citronensäure im Wein nachzuweisen, dampft man nach Nessler 100 ccm davon auf 7 ccm ein, scheidet durch Zusatz von 80 procentigem Alkohol alles Fällbare ab, filtrirt nach einstündigem Stehen, verdampft den Alkohol, verdünnt den Rückstand mit Wasser auf 20 ccm und neutralisirt den grössten Theil der freien Säure mittelst dünner Kalkmilch. Bei Rothweinen fügt man gleichzeitig etwas reine Thierkohle zu. Nach der Filtration verdünnt man das noch sauer reagirende Filtrat auf 100 ccm, fügt 0,5 bis 1 ccm einer gesättigten Lösung von neutralem Bleiacetat unter starkem Umschütteln zu, filtrirt den die Citronensäure neben anderen Säuren enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag wird alsdann mit starkem Schwefelwasserstoffwasser zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit auf etwa 15 ccm eingedampft, mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, hierauf abermals filtrirt, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und nach Entfernung von etwa ausgeschiedenem Calciumtartrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird sodann mit heissem Wasser aufgenommen, die Mischung nochmals concentrirt, bis sich das citronensaure Calcium krystallinisch abscheidet, letzteres gesammelt, heiss ausgewaschen, getrocknet und als $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$ gewogen, bez. als solches gekennzeichnet (s. S. 540).

Heidelbeerweine zeichnen sich ferner durch einen relativ hohen Mangangehalt aus.

Zum Nachweis des Farbstoffs der Kermesbeeren schüttelt man nach R. Heise 20 ccm Wein mit 10 ccm Alaunlösung von 10 Proc. und 100 ccm Sodalösung von 10 Proc. $Na^2CO^3 + 10H^2O$. Reagirt diese Mischung noch sauer, so neutralisirt man dieselbe noch genau mit Sodalösung. Ist das Filtrat alsdann noch roth gefärbt, so sucht man die Gegenwart von Kermesfarbstoff durch folgende Reactionen darzuthun: 1. Amylalkohol nimmt weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung Farbstoff auf; 2. $NaHSO^3$-Lösung verändert die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit nicht; 3. Aetzalkalien färben die Flüssigkeit gelb.

Einen Unterschied in dem Verhalten des Kermesfarbstoffs und dem der rothen Rüben konnte Heise und andere Beobachter nicht constatiren.

Nach Hilger und Mai lässt sich der Farbstoff der Kermesbeeren auch in folgender Weise im Rothwein nachweisen: 5 ccm Wein werden mit

10 Tropfen einer 5procentigen Jod-Jodkaliumlösung versetzt, das Gemisch nach zweistündigem Stehen filtrirt und das Filtrat mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Reiner Rothwein wird hierdurch vollständig farblos, wogegen bei Gegenwart von Kermesbeerfarbstoff eine mehr oder minder rothe Färbung verbleibt, die auch nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht verschwindet.

Als gute Orientirungsprobe für den Nachweis von Theerfarbstoffen kann

a) folgendes, von Arata angegebene Verfahren dienen: 50 bis 100 ccm Wein lässt man 10 Minuten lang mit 5 bis 10 ccm Kaliumbisulfatlösung von 10 Proc. und drei bis vier Fäden weisser Wolle kochen. Die Wolle wird alsdann herausgenommen, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sie zeigt dann bei Gegenwart von Theerfarbstoffen eine mehr oder minder intensiv rothe Färbung, wogegen sie bei echtem Rothwein nur wenig schmutzigroth gefärbt ist. Wird die getrocknete Wolle dann mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, so tritt bei Bordeaux R, Bordeaux S und Croceïn-Scharlach tief indigblaue, bei Ponceau R und Ponceau RR schön feurigrothe, bei Bieberich er Scharlach dunkelgrüne Färbung auf.

b) Verfahren von Cazeneuve. 10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g gelben Quecksilberoxyds eine Minute lang geschüttelt und die Mischung nach dem Absetzen durch ein mehrfaches, angefeuchtetes Filter (drei- bis vierfach) filtrirt. Die gleiche Operation ist mit einer zweiten Weinprobe, nach einmaligem Aufkochen mit dem Quecksilberoxyd, auszuführen. Das Quecksilberoxyd entzieht in der Kälte und in der Wärme vollständig den normalen Weinfarbstoff, sowie Cochenille und die Pflanzenfarbstoffe; das Filtrat ist daher ungefärbt. Ist das Filtrat trübe, so ist dies ein Zeichen, dass das Schütteln oder Absetzenlassen ungenügend war. Die Mehrzahl der Theerfarbstoffe werden durch das Quecksilberoxyd nicht zurückgehalten, damit gefärbte Weine liefern daher ein gefärbtes Filtrat.

Auf obige Weise lässt sich in der Kälte das Fuchsin S (Rosanilinsulfosäure) leicht nachweisen, was nach den üblichen Nachweisungsmethoden des Fuchsins nicht immer der Fall ist. In der Wärme gehen in obiges Filtrat: Bordeaux B, Roccellin, Purpurroth, Croceïn 3 B, Bieberichroth, Ponceau R, Ponceau B, Orange R, RR, II, Tropäolin M, II, Congoroth, Amaranthroth, Orseilleextract I und 2 B, Bieberich er Scharlach, Cassisine, Vincoline, Bordelaise (die letzteren beiden Farbstoffe sind Gemische mehrerer Theerfarben) etc. Nicht nachweisbar nach Cazeneuve sind Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Diphenylaminblau und Coupier's Blau.

Aehnliche Erscheinungen wie nach dem Cazeneuve'schen Verfahren treten ein, wenn man nach Blarez 20 ccm Wein eine Minute lang mit 5 g Bleisuperoxyd schüttelt. Auch hierdurch wird der Weinfarbstoff vollständig beseitigt, nicht dagegen obige Theerfarbstoffe.

Das Fuchsin S lässt sich dem damit gefärbten Wein auch durch Schütteln mit frisch geglühter Thierkohle (heiss) entziehen, nachdem zuvor der Alkohol durch Eindampfen verjagt ist. Nach dem Auswaschen der Kohle mit Wasser und Trocknen bei 80° C. kann derselben durch Auskochen mit Alkohol von 95 Proc. ein Theil des Fuchsin S oder gewöhnlichen Fuchsins wieder entzogen werden.

Um sehr kleine Mengen von Fuchsin im Rothwein nachzuweisen, dampfe man 150 bis 200 ccm davon auf ein Drittel bis ein Fünftel ein, mache den Rückstand mit Ammoniak stark alkalisch und schüttle ihn mit 30 bis 40 ccm Aether aus. Der nahezu farblose, eventuell durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol geklärte Aether werde alsdann abgehoben und in einem Schälchen auf

einem Faden Wolle oder Seide freiwillig verdunstet. Die Anwesenheit von Fuchsin macht sich durch eine allmälig eintretende Rothfärbung der Wolle oder Seide bemerkbar. Vergl. auch S. 1063 u. f. Bisweilen findet sich das Fuchsin auch nur in dem Absatz, welcher sich beim Lagern des Rothweins bildet.

Bisweilen wird dem Rothwein zur Maskirung anderer Farbstoffe etwas Indigcarmin zugesetzt, der sich jedoch gewöhnlich ziemlich rasch wieder ausscheidet. Um den Indigcarmin in dem Bodensatz nachzuweisen, wasche man letzteren mit Wasser aus, durchfeuchte ihn mit Salzsäure und koche ihn mit Alkohol oder Eisessig aus: Blaufärbung der Auszüge —. Den zu prüfenden Wein (30 bis 50 ccm) dampfe man mit einem Faden Seide oder Wolle, die mit essigsaurer Thonerde gebeizt ist, nahezu zur Trockne ein: normaler Wein färbt die Faser nach dem Auswaschen mit Wasser schmutzig grün, indigohaltiger blau —. Auch durch Schütteln von 50 ccm Wein mit 5 ccm Eiweisslösung (aus 1 Thl. geschlagenen Eiweisses und 2 Thln. Wasser bereitet), Abfiltriren des gebildeten Niederschlags nach $^1/_2$stündigem Stehen, Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol, lässt sich der Indigo an der eintretenden Blaufärbung erkennen.

Zum Nachweis von Zuckercouleur im Weisswein schüttle man 20 bis 25 ccm davon mit etwas Eiweisslösung: bei naturellem Wein tritt alsdann vollständige Entfärbung ein, bei zuckercouleurhaltigem nicht —.

Zur Gruppe der Farbstoffe zählen, ausser den im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen, noch zahlreiche, im Pflanzen- und Thierreich vorkommende, bisher jedoch nur sehr wenig studirte Körper, wie z. B.: das gelbe Anthokirrin der Blumen von *Linaria vulgaris*; das gelbe Antyrrhin des Krauts von *Antyrrhinum majus*; das Aristolochiagelb der unterirdischen Theile von *Aristolochia Clematitis*; der gelbe, krystallisirbare Farbstoff des Holzes Beth-a-barra; das gelbe Calendulin der Blüthen von *Calendula officinalis*; das Chicaroth der Blätter von *Bignonia Chica*; das purpurrothe, harzartige Coleïn: $C^{10}H^{10}O^5$, des *Coleus Verschaffeltii*; das Euglenaroth der auf Teichen vorkommenden *Euglena sanguinea*; das in Alkohol und Aether unlösliche, in Chloroform, heissem Phenol und verdünntem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe lösliche Holzgrün (Xylochlorsäure, Xylindeïn), des abgestorbenen Holzes der Buche, Eiche und Birke, unter dem Einfluss von *Peziza aeruginosa* gebildet; das gelbe Ilixanthin: $C^{17}H^{22}O^{11}$, der im August gesammelten Blätter von *Ilex aquifolium* (die Blätter von *Ilex paraguayensis* enthalten kein Ilixanthin); das carmoisinrothe Ligulin der Beeren von *Ligustrum vulgare*; das rothe Lithospermin: $C^{20}H^{30}O^{10}$, der Wurzel von *Lithospermum erythrorhizon*; das Luteïn der Butter, des Blutserums, des Eidotters (vergl. S. 928), des Mais etc., bezüglich dessen nähere Bestandtheile das Vitelloluteïn und das Vitellorubeïn; das schwarze Melanin der *Choroidea* des Auges; das blutrothe, dem Aspergillin (s. S. 1585) ähnliche Palmellin der Alge *Palmella cruenta*; das Pyocyanin des blauen Eiters und das Pyoxanthin des gelben Eiters; das Rottleraroth der Kamala; die rothe Rhoeadinsäure der Blüthen von *Papaver Rhoeas*; das krystallisirbare Rubidin der Wassermelonen, Paradiesäpfel und der rothen Rüben; das Urorubrohämatin und das Urofuscohämatin des Harns der an *Lepra* Leidenden; das Uromelanin, das Uroroseïn, das Urorubin gewisser Harne, s. S. 753; das rothe, stark kupferhaltige Turacin: $C^{82}H^{81}Cu^2N^9O^{32}$ (?), der rothen Schwungfedern verschiedener Arten des Turaco oder Bananenfressers; etc.

R. Eiweissstoffe.

Als Eiweiss-, Proteïn- oder Albuminstoffe bezeichnet man eine Gruppe von stickstoff- und schwefelhaltigen, complicirt zusammengesetzten Verbindungen, die fast in allen pflanzlichen und thierischen Organismen enthalten sind. Die Eiweisskörper werden nur in dem pflanzlichen Organismus gebildet, und zwar unter Mitwirkung des Sonnenlichts aus einfachen anorganischen Stoffen, wie Kohlensäureanhydrid, Wasser, stickstoffhaltigen Salzen, Phosphaten und Sulfaten. Dem thierischen Organismus werden sie nur fertig gebildet durch die Nahrung zugeführt, um alsdann durch den Assimilationsprocess zum Theil eine Zerlegung in einfachere Verbindungen, zum Theil eine eigenthümliche Modification und Umwandlung zu noch complicirteren Molecülen zu erleiden.

Ihrer Elementarzusammensetzung nach bestehen die Eiweisskörper aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Obschon der Schwefel ein charakteristischer und nie fehlender Bestandtheil der Proteïnstoffe ist, so ist derselbe doch nur in sehr geringer Menge (0,4 bis 1,8 Proc.) darin enthalten. Die Molecularformel der Eiweissstoffe ist daher eine sehr complicirte, indem 1 Atom Schwefel mit 70 bis 300 Atomen Kohlenstoff und 110 bis 600 Atomen Wasserstoff verbunden ist. Lieberkühn berechnete für Alkalialbuminat die Formel $C^{72}H^{112}N^{18}SO^{22}$, Stohmann und Langbein ertheilen dem krystallisirten Eiweiss die Formel $C^{720}H^{1134}N^{218}S^{5}O^{248}$. Phosphor scheint nur in den Molecülen der sogenannten Nucleoalbumine und Nucleoproteïde enthalten zu sein, wogegen die überwiegende Mehrzahl der Eiweissstoffe ihn in Gestalt von Calciumphosphat nur mechanisch beigemengt enthält. In ihrer procentischen Zusammensetzung zeigen sie, wenn man absieht von den anorganischen Beimengungen, eine so grosse Uebereinstimmung*), dass man, bei der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung und bei ihrer grossen Aehnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten, vermuthen könnte, dass die Eiweisskörper verschiedenen Ursprungs identisch seien. Der Umstand jedoch, dass sie bei Behandlung mit den gleichen Agentien, unter gleichen Bedingungen, qualitativ und quantitativ verschiedene Spaltungsproducte liefern, zeigt, dass die Mehrzahl der als verschiedene chemische Individuen betrachteten Eiweissstoffe auch thatsächlich von einander verschieden ist.

*) Z. B.:

	C	H	N	S	P
Kryst. Eiweiss	53,28	7,26	15,0	1,09	—
Albumin . . .	52,9 bis 54,7	7,1 bis 7,2	15,6 bis 15,8	1,7 bis 1,8	—
Fibrin	52,5 „ 52,8	6,9 „ 7,0	16,5 „ 16,7	1,5 „ 1,7	—
Caseïn	53,4 „ 53,8	7,0 „ 7,2	15,8 „ 16,0	0,9 „ 1,0	0,85

Die meisten der Eiweissstoffe scheinen in zwei Modificationen, in einer wasserlöslichen und in einer wasserunlöslichen, vorzukommen. Die lösliche Modification, in der sie gewöhnlich sich in den Thier- und Pflanzensäften finden, geht zum Theil freiwillig, zum Theil unter der Einwirkung von Wärme oder von Säuren leicht in die unlösliche über — Coagulation —. Die wasserlöslichen Eiweissstoffe verbleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen unter 50° C. als gelbliche, durchscheinende, gummiartige, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende Massen, welche leicht in Wasser, nicht dagegen in Alkohol und Aether löslich sind. Ihre wässerigen Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links; durch Alkohol, Aether, Gerbsäure, Mineralsäuren, Essigsäure und Ferrocyankalium, Phenol, Kreosot, Pikrinsäure, Chloral, Gummi und Dextrinlösung, Chlor, Brom, Jod, Metallsalze etc. werden dieselben gefällt. Diese Niederschläge bestehen meist aus Verbindungen der Eiweissstoffe mit jenen Fällungsmitteln oder mit Bestandtheilen derselben. Auf letzterer Eigenschaft beruht die Anwendung von löslichen Eiweisskörpern (Milch, Hühnereiweisslösung) als Gegengift bei Metallvergiftungen etc. Durch thierische Membran und durch Pergamentpapier diffundiren die gelösten Eiweissstoffe nur äusserst schwierig. Im unlöslichen, coagulirten Zustand, in welchem sich die Eiweisskörper auch bereits in dem pflanzlichen und thierischen Organismus als formgebende, histologisch organisirte Gewebe oder als Ausscheidungen aus Flüssigkeiten vorfinden, bilden sie weisse, amorphe*), bisweilen flockige oder klumpige, bisweilen auch hornartige Massen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Ein Theil der natürlich vorkommenden, wasserunlöslichen Eiweissstoffe, die Globuline, löst sich leicht in einer Kochsalzlösung von 10 Proc., ein anderer Theil derselben wird von stark verdünnten Mineralsäuren oder Aetzalkalien (z. B. die Caseïne) in Lösung übergeführt. Von concentrirter Essigsäure und von concentrirter Phosphorsäurelösung werden die Eiweisskörper in der Wärme sämmtlich mehr oder weniger leicht aufgelöst. Auch concentrirte Salzsäure vermag sie ohne Ausnahme beim Kochen zu lösen, und zwar nimmt die Lösung bei längerem Kochen an der Luft eine intensiv blauviolette Farbe an. Von verdünnter Kalilauge werden bei einer Temperatur von 60° C. ebenfalls sämmtliche Eiweissstoffe nach einiger Zeit in Lösung übergeführt, es tritt jedoch hierbei leicht eine Zersetzung ein, indem Schwefelkalium und andere Verbindungen gebildet werden; verdünnte Essigsäure scheidet aus diesen Lösungen weisse Niederschläge von Substanzen ab, die in ihren Eigenschaften noch mit den ursprünglich gelösten Eiweissstoffen eine gewisse Aehnlichkeit haben. Die Löslichkeit der Eiweisskörper in Aetzalkalien und in Mineralsäuren, namentlich in Salzsäure, ist theilweise auf eine

*) Eine Ausnahme hiervon macht das krystallisirte Eiweiss, welches sich in den Samen einiger Pflanzen findet, und der Blutfarbstoff, sowie das auf künstlichem Wege in den krystallisirten Zustand übergeführte Eiweiss.

Bildung salzartiger Verbindungen, von Alkalialbuminaten und Acidalbuminaten zurückzuführen. Besonders bei den nicht coagulirten Eiweissmodificationen findet anfänglich kaum eine tiefer greifende Veränderung statt, da sowohl aus den Alkalialbuminaten, als auch aus den Acidalbuminaten durch genaue Neutralisation die betreffenden Eiweissstoffe unverändert wieder abgeschieden werden können. Erst bei längerer Dauer der Einwirkung, namentlich unter Anwendung von Wärme und von concentrirteren Reagentien, wie dies bei den coagulirten Eiweissstoffen nöthig ist, findet allmälig tiefer greifende Zersetzung statt. Die durch Säuren modificirten Eiweissstoffe werden Syntonine genannt.

Die überwiegende Mehrzahl der Eiweisskörper hat bis jetzt noch nicht in chemischer Reinheit dargestellt werden können, da sie bisher ohne tiefer greifende Zersetzung nicht von fremdartigen Beimengungen befreit werden konnten.

Beim Erhitzen schmelzen die Eiweissstoffe zunächst unter Bräunung; bei stärkerer Erhitzung blähen sie sich auf und verkohlen unter Entwicklung eines unangenehmen Geruchs nach angebranntem Horn. Unter den zahlreichen, hierbei auftretenden Zersetzungsproducten befinden sich Wasser, Kohlensäureanhydrid, Ammoniumcarbonat, Cyanwasserstoff, Methylamin und andere Aminbasen, Basen der Pyridinreihe etc. Aehnliche Producte werden, neben Indol und Skatol (siehe S. 1039), sowie Salzen von Fettsäuren gebildet, wenn man die Eiweisskörper mit Kalihydrat schmilzt. Beim Erhitzen mit viel Wasser auf 150° C. verwandeln sich alle Eiweissstoffe, auch die unlöslichen, coagulirten Modificationen, in leicht lösliche, nicht mehr coagulirbare Verbindungen, ohne dass eine tiefer greifende Zersetzung eintritt. Bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure nehmen die Eiweissstoffe auf Zusatz von etwas Zuckerlösung anfänglich eine rothe und allmälig eine dunkelviolette Farbe an; die Färbung ist um so schöner, je mehr die Luft zutreten kann. In Eisessig gelöst, liefern sie auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine schön violette, schwach fluorescirende Lösung, welche bei geeigneter Concentration einen charakteristischen, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *f* liegenden Absorptionsstreifen zeigt. Durch molybdänsäurehaltige Schwefelsäure werden die festen Eiweissstoffe intensiv blau gefärbt. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder besser mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür werden die Eiweissstoffe vollständig zersetzt in Leucin (s. S. 405), Tyrosin (s. S. 1007), Asparaginsäure (s. S. 455), Glutaminsäure (s. S. 457), Diamidoessigsäure (s. S. 406), Diamidocapronsäure (s. S. 406), Lysatinin: $C^6H^{11}N^3O$ (s. unten), α-Phenylamidopropionsäure (s. S. 985) und Ammoniak. Alle echten Eiweisskörper liefern hierbei anscheinend dieselben Zersetzungsproducte, nur ist das relative Mengenverhältniss der einzelnen Spaltungsproducte bei den verschiedenen Proteïnstoffen ein verschiedenes. Dieselben Verbindungen werden neben Tyroleucin: $C^7H^{11}NO^2$, welches vielleicht nur eine Verbindung von Amidovalerian-

säure mit Phenylamidopropionsäure ist, Leuceïn: $C^nH^{2n-1}NO^2$ (?), Kohlensäure und Oxalsäure auch gebildet, wenn die Eiweissstoffe mit Barytwasser erhitzt werden. Bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit Kaliumdichromat werden Fettsäuren, Benzoësäure, Blausäure, Benzaldehyd, Aldehyde von Fettsäuren, Nitrile etc. gebildet. Aehnliche Verbindungen entstehen auch, neben Oxyprotsulfosäure und geringen Mengen von Guanidin (s. S. 735), bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Das Lysatinin: $C^6H^{11}N^3O$, ist eine, vielleicht dem Kreatinin nahestehende, leicht zersetzliche Base, welche beim Kochen mit Barytwasser Harnstoff liefert. Das Silbernitratdoppelsalz: $C^6H^{11}N^3O, HNO^3 + AgNO^3 + H^2O$, krystallisirt in langen, weissen, glänzenden Nadeln. Nach Hedin enthält das Lysatinin Lysin (s. S. 406) und Arginin (s. S. 739), welches bei der Spaltung vieler Eiweisskörper auftritt und beim Kochen mit Barytwasser auch Harnstoff liefert.

Die Oxyprotsulfosäure bildet eine weissgelbe, durchscheinende, gummiartige Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Aetzalkalien und in Neutralsalzlösung ist. Sie scheint aus dem Eiweiss durch Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff zu entstehen, indem der Schwefel des Eiweisses zu SO^3H oxydirt wird. Bei der Pepsinverdauung geht sie in die leicht lösliche Oxypeptonsulfosäure über.

Concentrirte Salpetersäure färbt die Eiweissstoffe gelb unter Bildung eigenthümlicher Nitroverbindungen, der Xanthoproteïnsäuren, welche sich in ätzenden Alkalien mit braunrother Farbe lösen. Erwärmt man eine eiweisshaltige Flüssigkeit, oder einen Eiweisskörper überhaupt, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber, welche etwas salpetrige Säure enthält, dem sogenannten Millon'schen Reagens (s. I. anorgan. Theil, S. 978), so nimmt das Eiweiss, vermuthlich in Folge einer Bildung von xanthoproteïnsaurem Quecksilber, eine schön rothe Färbung an. Werden die Eiweissstoffe mit Brom und Wasser in verschlossenen Gefässen erhitzt, so findet vollständige Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Leucin und Bromanil: $C^6Br^4O^2$, statt. Beim Einleiten von Chlor in Eiweisslösung scheiden sich weisse Flocken von Chlorsubstitutionsproducten ab; letztere lösen sich in Ammoniak unter Bildung von Chlorammonium und sogenannten Oxyproteïnen auf. Kupfervitriollösung giebt bei Gegenwart von Aetzkali mit Eiweissstoffen eine violette Färbung (Biuretreaction), diese Reaction tritt jedoch nicht ein, wenn das Aetzkali vor dem Kupfersulfat zugefügt wird. Feste Eiweissstoffe betupft man zur Hervorrufung dieser Reaction zunächst mit Kupfersulfatlösung und hierauf mit Kalilauge, alsdann spült man das gebildete Kupferhydroxyd mit Wasser ab, worauf die Masse violett gefärbt erscheint.

Im trocknen Zustand sind die Eiweisskörper beständiger Natur, wogegen sie bei Gegenwart von Wasser und Luft sehr rasch in Fäulniss übergehen. Als Zersetzungsproducte treten dabei auf: Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, flüchtige Fettsäuren, Leucin, Tyrosin, Glycocoll, Alanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenol, Indol, Skatol,

Oxyphenylessigsäure: $C^6H^4(OH)CH^2.CO.OH$, Hydroparacumarsäure (siehe S. 1007), Hydrozimmtsäure: $C^6H^5—CH^2—CH^2—CO.OH$ (siehe S. 985), Hypoxanthin (siehe S. 747), Ptomaïne (siehe S. 1480) etc. Durch Pepsin und ähnliche Fermente werden die Eiweissstoffe gelöst: zunächst in Hemialbuminose und dann in Peptone (siehe dort) verwandelt. Die gleiche Umwandlung findet auch unter dem Einfluss von starker Salzsäure statt (siehe Eieralbumin).

Zur Erkennung der Eiweissstoffe in Lösungen benutzt man ihre Eigenschaft, durch Säuren unter Anwendung von Wärme coagulirt, sowie durch Gerbsäure, Metaphosphorsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium gefällt zu werden (vergl. Serumalbumin). Zur Charakterisirung der Eiweisskörper überhaupt dient ihr Verhalten gegen Salpetersäure, gegen starke Salzsäure, gegen Essigsäure und Schwefelsäure, sowie besonders gegen das Millon'sche Reagens.

Eine streng wissenschaftliche Eintheilung der Eiweissstoffe ist bei der Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse derselben bis jetzt kaum möglich. Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem allgemeinen Verhalten lassen sich die Eiweissstoffe eintheilen I. in wasserlösliche oder Albumine, II. in Globuline, welche nicht in Wasser, wohl aber in Kochsalzlösung von 10 Proc. löslich sind, III. in Proteïde, welche in Wasser und Kochsalzlösung unlöslich sind, in ihrem chemischen Verhalten und in ihrer Zusammensetzung aber den Eiweissstoffen sehr nahestehen, IV. Albuminoïde, V. in eiweissartige Fermente, VI. Toxalbumine.

I. Wasserlösliche Eiweissstoffe oder Albumine.

Nach der Art und Weise, in welcher die wasserlöslichen Eiweissstoffe in wasserunlösliche übergehen, oder nach den Bedingungen, unter denen sie coaguliren, pflegt man dieselben weiter einzutheilen in 1. eigentliche Albumine, welche beim einfachen Erhitzen ihrer Lösung coaguliren, 2. Nucleoalbumine oder Caseïne, welche aus ihren Lösungen nicht durch einfaches Kochen, sondern erst auf Zusatz von Säuren abgeschieden werden, und 3. Fibrine, welche nach Austritt aus dem lebenden Organismus, schon bei der Berührung mit der Luft, gerinnen.

1. **Eigentliche Albumine** (Eiweiss) sind in vier, in ihren Eigenschaften etwas von einander abweichenden Modificationen, als Eier-, Serum-, Milch- und Pflanzenalbumin, bekannt.

a) Das Eieralbumin ist in concentrirter, wässeriger, von dünnen, häutigen Membranen eingeschlossener und durchzogener Lösung in dem Weissen der Vogeleier enthalten. Zerschneidet man diese einhüllenden Membranen und verdünnt die Masse mit Wasser, so erhält man nach dem Filtriren eine fast klare, schwach opalisirende, sehr schwach alkalisch reagirende, linksdrehende Flüssigkeit, welche bei Temperaturen unter 50° C. zu einer gelblichen, amorphen, spröden Masse eintrocknet. Durch Aether kann dem getrockneten Eiweiss etwas Fett entzogen werden. Nach Abzug von etwa 5 Proc. Asche entspricht dieses Eiweiss (bei 140° C. getrocknet) der auf S. 1618 angegebenen Zusammen-

setzung. Das unter 50° C. getrocknete Eiereiweiss, *Albumen ovi exsiccatum*, quillt in lauwarmem Wasser zunächst auf, um sich allmälig wieder vollständig zu lösen. Es gerinnt bei 75° C. Ob das Eieralbumin ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch von mehreren, sich bezüglich der Coagulationstemperatur etwas von einander unterscheidenden Eiweissstoffen ist, ist noch unentschieden. Durch Kohlensäure, Essigsäure, Weinsäure und gewöhnliche Phosphorsäure wird die wässerige Eiweisslösung nicht gefällt, wohl aber durch Metaphosphorsäure, ebenso durch Chlor, Brom, Jod, Chloral, Phenol, Kreosot, Pikrinsäure, Gerbsäure, die meisten Metallsalze etc. Wenig Salzsäure erzeugt keinen, mehr Säure dagegen einen weissen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag einer Verbindung von Salzsäure mit Albumin. Auch der durch starke Salpetersäure erzeugte Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss derselben nicht oder doch nur sehr schwer wieder auf. Concentrirte Kalilauge verwandelt die concentrirte Eiweisslösung in eine durchsichtige, feste Gallerte von Kaliumalbuminat. Auf Zusatz von Alkohol und beim Schütteln mit Aether wird das Eieralbumin coagulirt, bezüglich aus seiner wässerigen Lösung coagulirt abgeschieden. Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf alkalische oder neutrale Hühnereiweisslösung nicht verändernd ein, fügt man der Mischung jedoch etwas Milchsäure oder Chlornatrium zu, so scheidet sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 30 bis 40° C. eine dem Caseïn ähnliche Masse ab, welche frisch gefällt und gut ausgewaschen leicht in verdünntem Ammoniak löslich ist und durch Salzsäure wieder aus dieser Lösung abgeschieden wird. Natriumnitrit wirkt in $^1/_2$- bis 1 procentiger Lösung nicht auf Hühnereiweiss ein, säuert man aber die Mischung mit Milchsäure an, so tritt Gelbfärbung und Abscheidung eines gelben, beim Trocknen orangeroth werdenden Körpers ein.

Erhitzt man 100 Thle. trocknen Eieralbumins mit 80 Thln. concentrirter Salzsäure und 20 Thln. Wasser drei Stunden lang im Wasserbad, so wird etwa die Hälfte des Albumins in alkohollösliches Albuminpeptonhydrochlorid verwandelt, während die andere Hälfte (Hemialbumose), die sich auch in Wasser kaum löst, erst bei langanhaltender Behandlung mit Salzsäure diese Umwandlung erfährt. Die gleiche Veränderung erleidet das Eieralbumin durch Salzsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Mischung zwei bis drei Wochen stehen lässt. Die Albuminpeptonhydrochloride, deren HCl-Gehalt etwa 15 Proc. beträgt, bilden nach dem Fällen ihrer alkoholischen Lösungen mit Aether und Trocknen der Niederschläge im Vacuum weisse, sehr hygroskopische Massen, die sich leicht in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol lösen. Sie liefern die Biuretreaction (s. S. 1621) und die Millon'sche Reaction (s. S. 1621).

Für technische Zwecke wird das Eiweiss durch Coliren von frischem Eieralbumin durch feine Siebe und Eindampfen der colirten Flüssigkeit auf flachen Gefässen bei einer 40 bis 50° C. nicht übersteigenden Temperatur gewonnen. Es dient zu den gleichen Zwecken wie das Serumalbumin (s. dort).

Krystallisirtes Eieralbumin wird nach Hofmeister in folgender Weise dargestellt: Eiereiweiss wird zu Schaum geschlagen, dann 24 Stunden stehen gelassen und die klare, am Boden angesammelte Flüssigkeit mit einem gleichen Volum kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung gemischt. Beim freiwilligen Verdunsten des filtrirten Gemischs in flachen Schalen scheidet sich allmälig ein gelbes oder röthliches, krystallinisches Pulver aus, welches durch wiederholtes Lösen in halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung und erneutes freiwilliges Verdunsten dieser Lösungen gereinigt wird. Die schliesslich resultirenden, in Wasser leicht löslichen mikroskopischen Nadeln oder Tafeln werden in

Alkohol gebracht, wodurch sie in Pseudomorphosen von krystallisirtem, coagulirtem Eiweiss übergehen.

Metallalbuminate. Wie bereits oben erwähnt, verbindet sich das Eiereiweiss mit Kalihydrat zu einem salzartigen Körper, dem Kaliumalbuminat. Aehnliche Verbindungen liefern fast alle Eiweisskörper, wenn sie vorsichtig in verdünnter Kalilauge gelöst werden. Ausgehend von diesen Kaliumalbuminaten, lassen sich durch Umsetzung mit Metallsalzen eine ganze Anzahl metallhaltiger Eiweissstoffe darstellen, die man mit dem gemeinsamen Namen der Metallalbuminate zusammenfasst. Von diesen Metallalbuminaten sind die von dem Eiereiweiss sich ableitenden am besten studirt.

Das Kaliumalbuminat: $C^{72}H^{112}N^{18}SO^{22} + 2KOH$ (?) nach Lieberkühn, bildet, nach dem Auswaschen der anfänglich gebildeten Gallerte (siehe oben) mit kaltem Wasser, Lösen des Rückstands in kochendem Alkohol und Fällen der Lösung mit Aether, ein weisses, amorphes Pulver, welches nach dem Trocknen in Wasser und Alkohol nicht mehr löslich ist. Auf Zusatz von wenig Kalilauge löst sich das Kaliumalbuminat leicht in Wasser auf zu einer Flüssigkeit, die sich bei mässiger Wärme oder im Vacuum verdampfen lässt.

Als Eisenalbuminat, *Ferrum albuminatum*, findet eine Verbindung von Eiweiss mit Eisenoxyd oder Eisenoxychlorid, deren Zusammensetzung und Eigenschaften je nach der Bereitungsweise wechselt, eine arzneiliche Anwendung. Nach Biel bereitet man dasselbe, indem man 10 Thle. trocknen Eieralbumins in 100 Thln. destillirten Wassers löst, die Lösung colirt, mit 2,4 Thln. Eisenchloridlösung von 1,480 oder 3,6 Thln. von 1,280 bis 1,282 specif. Gewicht, welche zuvor mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnt ist, mischt und die Mischung unter kräftigem Umschütteln gelinde erwärmt, bis eine ziemlich klare Flüssigkeit resultirt. Diese Lösung wird alsdann filtrirt, bei gelinder Wärme zum Syrup eingedampft, letzterer in dünner Schicht auf Glastafeln aufgestrichen und bei 35 bis 40° C. getrocknet. Die gelben Lamellen, in denen das Eisenalbuminat auf diese Weise erhalten wird, enthalten 3,34 Proc. Eisen.

Nach Bernbeck-Friese dampft man 15 Thle. Eisenchloridlösung von 1,280 bis 1,282 specif. Gewicht im Wasserbad bis auf 10 Thle. ein und mischt die erkaltete Flüssigkeit innig mit 20 Thln. frischen Eiweisses. Die gebildete braungelbe Masse bringt man alsdann auf ein angefeuchtetes Colatorium, presst sie mit den Händen gut aus, wiederholt dies unter Zusatz kleiner Mengen Wasser so oft, bis alles überschüssige Eisenchlorid entfernt ist, löst dann den Rückstand durch ein- bis zweitägige Maceration in Wasser, welches mit 12 Tropfen Salzsäure angesäuert ist und führt die filtrirte Lösung, wie oben erörtert ist, in Lamellenform über.

Liquor ferri albuminati wird in folgender Weise bereitet: 2000 g destillirten Wassers werden zum Kochen erhitzt und dann auf 50° C. abgekühlt. 1000 g hiervon werden hierauf mit 120 g *Liquor ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. III* gemischt und hierzu unter Rühren eine durchgeseihte Lösung von 35 g zerriebenen, trocknen Eiereiweisses in 100 Thln. Wasser von 50° C. zugefügt. Obige Mischung wird dann genau mit verdünnter Natronlauge (5 g Natronlauge von 15 Proc. und 95 g Wasser) neutralisirt, der entstandene Eisenalbuminatniederschlag mit ausgekochtem, auf 50° C. wieder abgekühltem Wasser durch Decantiren so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigt, und dann auf einem Colatorium gesammelt. Der abgetropften dicken Masse setzt man in einer tarirten Flasche 3 g Natronlauge von 15 Proc. mit einem Mal zu, rührt langsam um, bis vollständige Lösung erfolgt, fügt

letzterer ein Gemisch aus 100 Thln. Zimmtwasser, 2 Thln. aromatischer Tinctur und 150 g Alkohol von 90 Proc. zu, und hierauf so viel Wasser, bis die Mischung 1000 g beträgt.

Der nach obiger Vorschrift bereitete Liquor bildet eine rothbraune, kaum alkalisch reagirende und kaum eisenartig schmeckende Flüssigkeit, welche im durchfallenden Licht vollkommen klar, im auffallenden Licht jedoch wenig trübe erscheint. Derselbe enthält nahezu 0,4 Proc. Eisen. Der unverdünnte Liquor scheidet auf Zusatz von viel Alkohol alles Eisenalbuminat ab, nach vorherigem Zusatz von 2 Thln. Wasser ruft dagegen Alkohol keine Fällung hervor. Chlornatrium scheidet ebenfalls das gelöste Eisenalbuminat ab; Einleiten von CO^2 bewirkt Zersetzung. Natrium- und Kaliumcarbonat, Natron- und Kalihydrat rufen nach kurzer Zeit ein Gelatiniren hervor, während ein Zusatz von Natriumbicarbonat und von Ammoniak keine Veränderung bewirkt. Auf Zusatz von Jodkalium tritt Zersetzung ein, ohne dass jedoch eine Abscheidung von Jod eintritt. Schwefelammonium ruft zunächst nur eine dunklere Färbung hervor. Säuren, in geringen Mengen zugesetzt, bewirken einen flockigen, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor ferri albuminati* ergiebt sich durch das Aeussere, sowie durch folgende Merkmale: 5 ccm Liquor mit 5 ccm Carbolsäurelösung von 3 Proc. und 5 Tropfen Salpetersäure von 25 Proc. gemischt, liefern ein farbloses Filtrat, welches durch Silbernitratlösung nur schwach opalisirend getrübt wird: Chloride —. 40 ccm Liquor mit 0,5 ccm Normal-Salzsäure gemischt, liefern ein farbloses Filtrat: Eisensaccharat, Eisenoxychlorid etc. —. Der Trockensubstanzrückstand betrage etwa 4 Proc., der Eisengehalt fast 0,4 Proc. Fe. Zur Bestimmung des Eisengehalts verdünne man in einem 100 ccm-Kolben 20 g *Liquor ferri albuminati* mit 20 ccm Wasser, füge 20 ccm Salzsäure von 25 Proc. zu und erwärme im Wasserbad, bis das ausgeschiedene Eisenalbuminat vollständig entfärbt ist. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung bis zur Marke auf, filtrire, messe von dem Filtrat 50 ccm (= 10 g Liquor) ab, füge eine sehr geringe Menge Kaliumchlorat zu und dampfe auf etwa 5 ccm ein. Diese Lösung bringe man hierauf in einen Erlenmeyer'schen Kolben, spüle das Verdampfungsschälchen mit sehr wenig Wasser nach, füge 1 g Jodkalium zu, lasse die Mischung eine Stunde lang verschlossen stehen und titrire schliesslich das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. Jedes hierzu verbrauchte Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0056 g Fe (vergl. I. anorg. Theil, S. 781).

Der *Liquor ferri albuminati Drees.*, dessen Bereitungsweise geheim gehalten wird, entspricht in der Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften im Wesentlichen dem obigen Liquor. Das Gleiche gilt von dem *Liquor ferri albuminati dialysat.*, dessen Darstellungsweise sich von obiger Vorschrift nur dadurch unterscheidet, dass die Eisenalbuminatlösung vor dem Zusatz des Zimmtwassers etc. noch so lange der Dialyse unterworfen wird, bis das den Dialysator umgebende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt.

Ferrum albuminatum siccum lässt sich auch aus obigem, gut ausgewaschenem Eisenalbuminatniederschlag durch Auspressen, Ausstreichen in dünner Schicht auf Glasplatten und Trocknen bei 35 bis 40° C. gewinnen. Das trockne Albuminat bildet ein ockerfarbenes, geruch- und geschmackloses, neutral reagirendes Pulver mit einem Eisengehalt von etwa 20 Proc. 1 g davon, in einem Mörser mit 40 g Wasser angerieben, löst sich nach Zusatz von 0,4 g Natronlauge von 15 Proc. klar auf.

Zur Bestimmung des Eisengehalts in *Ferrum albuminatum siccum* oder im Ferratin (siehe unten), löse man 0,2 bis 1 g mit Hülfe

von wenig Natronlauge in einem 100 ccm-Kolben auf und verfahre dann, wie unter *Liquor ferri albuminati* angegeben ist.

Als Ferratin oder Eisenalbuminsäure wird ein in der Leber vorkommendes Eisenalbuminat bezeichnet. Zu dessen Darstellung wird gut abgewaschene Schweineleber mit Hülfe einer Fleischhackemaschine zerkleinert, die Masse mit der dreifachen Menge Wasser angerührt, nach einstündigem Stehen langsam zum Sieden erhitzt und alsdann 15 Minuten lang im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wird die Mischung filtrirt und der Rückstand mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist und durch wenig Weinsäurelösung nicht mehr getrübt wird. Aus den vereinigten Filtraten wird hierauf das Ferratin durch vorsichtigen Zusatz von Weinsäurelösung ausgefällt, der Niederschlag durch Decantiren mit schwach weinsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und schliesslich mit Alkohol, zunächst von 50 Proc., dann von 99 Proc., nachgespült. Das so erhaltene Ferratin wird alsdann nochmals in schwach ammoniakhaltigem Wasser gelöst, diese Lösung abermals durch Weinsäurezusatz ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet.

Das Ferratin bildet ein röthlichbraunes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in schwach alkalihaltigem Wasser ist. Dasselbe enthält etwa 6 Proc. Eisen. Die ammoniakalische Lösung des Ferratins schwärzt sich durch Schwefelammonium nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. Auch Ferrocyankalium ruft in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Ferratins in verdünntem Ammoniak zunächst nur eine weisse Fällung hervor.

Zur Darstellung des künstlichen Ferratins werden nach Doehne und Schlotterbeck 40 g trocknen Eiweisses in 250 ccm Wasser gelöst, dieser Lösung 50 ccm Pottaschelösung von 5 Proc. zugefügt und die Mischung tüchtig geschüttelt. Die hierdurch gebildete gelbe, gelatinöse Masse wird nach einigen Minuten, zur Entfernung des Pottascheüberschusses, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und dann durch Erhitzen im Wasserbad wieder verflüssigt. Nach höchstens siebenstündigem Erhitzen wird hierauf die Flüssigkeit heiss filtrirt, das Filtrat mit 1500 ccm Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Der hierdurch erzeugte weisse, flockige Niederschlag wird alsdann durch Decantiren ausgewaschen, hierauf durch Schütteln mit wenig starkem Ammoniak wieder gelöst und diese Lösung mit so viel frisch bereiteter Lösung von *Ferro-kali-tartaricum* versetzt, dass auf 10 g angewendeten Eiweisses 1 g Eisensalz zur Reaction gelangen. Die auf diese Weise erhaltene rothbraune Flüssigkeit wird alsdann $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen filtrirt, mit Wasser stark verdünnt und die Eiseneiweissverbindung durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt. Nach sorgfältigem Auswaschen ist der Niederschlag nochmals in wenig Ammoniak zu lösen, die filtrirte Lösung mit Salzsäure zu neutralisiren, das hierdurch erzeugte Präcipitat abermals auszuwaschen, bei mässiger Wärme zu trocknen und zu pulvern. Rothbraunes, in Wasser unlösliches, in alkalischen Flüssigkeiten lösliches, dem naturellen Ferratin ähnliches Pulver von etwa 8,5 Proc. Eisengehalt. Ueber die Ermittlung des Eisengehalts siehe oben.

Quecksilberalbuminat, *Hydrargyrum albuminatum*, wird nach E. Dieterich dargestellt, indem man 100 g frischen Eiweisses zu Schnee schlägt, dann mit 500 g Wasser verdünnt und die wieder verflüssigte, colirte Masse unter Umrühren in eine Lösung von 10 g Quecksilberchlorid in 500 g Wasser einträgt. Den entstandenen Niederschlag wäscht man drei- bis viermal durch Decantiren mit Wasser aus, sammelt ihn hierauf auf einem Colatorium,

streicht ihn in dünner Schicht auf Glasplatten und trocknet ihn bei Lichtabschluss bei 20 bis 25° C.

Das trockne Quecksilberalbuminat bildet eine amorphe Masse, die an Wasser kein Quecksilberchlorid abgiebt. Letzteres ist jedoch der Fall, wenn das Wasser Chlornatrium, Chlorammonium, Blutserum etc. enthält.

Liquor hydrargyri albuminati wird nach E. Dieterich bereitet, indem man 25 g frischen Eiweisses zu Schnee schlägt, letzteren sich wieder verflüssigen lässt und dann unter Umrühren eine Lösung von 5 g Quecksilberchlorid und 5 g Chlornatrium in 65 g Wasser zufügt. Diese Flüssigkeit ist vor Licht geschützt ein bis zwei Tage lang bei Seite zu stellen und dann zu filtriren. Vor dem Gebrauch ist sie nöthigenfalls noch mit Wasser zu verdünnen. Die so bereitete Flüssigkeit scheint nur eine eiweisshaltige Lösung von Quecksilberchlorid-Chlornatrium zu sein.

b) Das Serumalbumin (Bluteiweiss, Serin) findet sich gelöst in reichlicher Menge im Blut, ferner im Chylus, in der Lymphe, in Transsudaten und serösen Flüssigkeiten, im Colostrum, im pathologischen Harn (bei Nierenkrankheiten) etc. Es wird dargestellt aus Blutserum durch Verdünnen mit dem 20fachen Volum Wasser, Ausfällen der Globuline durch Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats unterhalb 50° C. Das Serumalbumin ist dem Eieralbumin sehr ähnlich. Es bildet eine gelbliche, amorphe, spröde Masse, welche sich in Wasser zu einer klaren, nicht fadenziehenden Flüssigkeit löst. Die wässerige Lösung desselben ist stärker linksdrehend als die des Eieralbumins. Durch Alkohol wird es daraus gefällt; der Niederschlag ist unmittelbar nach der Abscheidung in Wasser löslich, geht jedoch schon nach wenigen Minuten in den unlöslichen Zustand über. Durch Aether wird die Lösung des naturellen Serumalbumins nicht gefällt, wohl aber die des aschefreien. Durch Kohlensäure, gewöhnliche Phosphorsäure, verdünnte Mineralsäuren, Weinsäure, Neutralsalze der Alkalimetalle, sowie durch Magnesiumsulfat wird es in der Kälte nicht gefällt. Durch genügend concentrirte Mineralsäuren erfolgt alsbald Coagulation. Concentrirte Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag ab. Durch Gerbsäure (bei Gegenwart einer freien Mineralsäure), durch Metaphosphorsäure, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, sowie durch die meisten Metallsalze wird die Lösung des Serumalbumins gefällt. Es coagulirt bei 72 bis 73° C.

Das Eiereiweiss und besonders das Serumeiweiss finden wegen ihrer Eigenschaft, beim Erhitzen zu gerinnen, zum Klären von Flüssigkeiten, namentlich in den Zuckerraffinerien, Verwendung. Das Serumalbumin wird im Grossen bereitet, indem man geronnenes Blut in kleine Würfel schneidet, diese auf feinen Sieben ausbreitet und das ablaufende Blutserum in flachen Gefässen bei 30 bis 40° C. eintrocknet. Das Serumalbumin dient auch in der Kattundruckerei zum Befestigen unlöslicher Farben auf der Faser.

Nachweis des Albumins im Harn.

Der Harn Gesunder enthält nur in vereinzelten Fällen Spuren von Eiweiss; in erheblicher, jedoch selten 1 Proc. übersteigender Menge findet es sich im pathologischen Harn, besonders bei Nierenaffectionen. Nach Senator sind in jedem eiweisshaltigen Harn zwei verschiedene Arten von Eiweissstoffen enthalten, das Serumalbumin und das Paraglobulin (Paraalbumin, s. unten),

welche jedoch bei den qualitativen und quantitativen Eiweissreactionen gewöhnlich gemeinsam zum Nachweis gelangen.

Um einen Harn überhaupt auf einen Gehalt an Eiweiss zu prüfen, und zwar wie es gewöhnlich geschieht, ohne auf das Paraglobulin, welches sich bei den üblichen Reactionen ebenso wie das Serumalbumin verhält, Rücksicht zu nehmen, erhitze man 10 bis 15 ccm des zu prüfenden, vollständig klaren, nöthigenfalls zuvor filtrirten Harns in einem Reagensglas zum Kochen und füge 10 bis 15 Tropfen oder so viel reiner Salpetersäure von 25 Proc. zu, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Die Anwesenheit von Eiweiss giebt sich durch die Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlags, bei sehr geringen Mengen zunächst durch eine Trübung und erst nach längerem Stehen durch eine geringe Menge eines Niederschlags zu erkennen. Fügt man zu dem zum Kochen erhitzten Harn an Stelle von Salpetersäure die gleiche Menge Millon'sches Reagens (s. S. 1621), so färben sich die ausgeschiedenen Eiweissflocken roth.

Empfindlicher als die Coagulation durch Salpetersäure ist der Nachweis des Eiweisses durch Fällung mittelst Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung. Zu diesem Zweck versetzt man 10 bis 15 ccm filtrirten Harns mit verdünnter Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und fügt alsdann einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1 : 20) zu. Bei Gegenwart von Eiweiss scheidet sich ohne jede Erwärmung ein gelblichweisser, feinflockiger Niederschlag ab. Eine Lösung mit einem Gehalt von 0,000006 Proc. Albumin liefert noch eine feinflockige Ausscheidung. Tritt auf Zusatz von Essigsäure allein schon eine Trübung ein, die auch auf weiteren Zusatz nicht wieder verschwindet (Harnmucin, vergl. S. 765), so filtrire man den mit Essigsäure versetzten Harn nochmals und füge erst dann tropfenweise die Ferrocyankaliumlösung zu.

Fügt man ferner zu einer Probe des zu prüfenden, klaren Harns die frisch bereitete Lösung eines Stückchens Metaphosphorsäure oder direct etwas Metaphosphorsäure, so findet ebenfalls ohne Erwärmung eine mehr oder minder reichliche Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss in Gestalt eines flockigen, weissen Niederschlags oder einer weisslichen Trübung statt. Das Eiweiss ist der einzige pathologische Bestandtheil des Harns, welcher durch Metaphosphorsäure gefällt wird und sich durch eine entstehende Trübung kennzeichnet.

In dem mit Essigsäure angesäuerten Harn kann das Eiweiss auch durch Zusatz von etwas Gerbsäurelösung: Abscheidung graubrauner Flocken —; oder durch Zusatz eines gleichen Volums gesättigter Chlornatrium- oder Natriumsulfatlösung: Abscheidung weisser Flocken — nachgewiesen werden*). Auch durch Zusatz von kalt gesättigter, wässeriger Pikrinsäurelösung kann Eiweiss im Harn durch die eintretende Abscheidung gelber Flocken nachgewiesen werden. Pepton wird zwar durch Pikrinsäure auch gefällt, jedoch sind einestheils die Mengen desselben im Harn zu gering, um durch Pikrinsäure nach-

---

*) Das Pavy'sche Eiweissreagens besteht je aus Täfelchen von Citronensäure und Ferrocyankalium; das Stütz-Fürbringer'sche aus Gelatinekapseln, welche Quecksilberchlorid, Chlornatrium und Citronensäure enthalten. Das Eiweissreagenspapier besteht aus dickem Filtrirpapier, welches mit Citronensäure (I) und mit Quecksilberjodid-Jodkalium (II) imprägnirt ist. Beim Gebrauch wird erst I, dann II dem zu prüfenden Harn direct zugesetzt.

Das Spiegler'sche Eiweissreagens besteht aus einer Lösung von 8 Thln. Quecksilberchlorid, 4 Thln. Weinsäure und 20 Thln. Glycerin in 200 Thln. Wasser. Der zu prüfende Harn ist auf dieses Reagens zu schichten: eintretende weisse Zone.

gewiesen zu werden, anderentheils lassen sich Peptonfällungen durch Erhitzen und durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure wieder in Lösung bringen.

Um die gesammte Eiweissmenge des Harns quantitativ zu bestimmen, bringe man je nach dem grösseren oder geringeren Eiweissgehalt 20 bis 100 ccm des zu prüfenden, zuvor filtrirten Harns in ein Becherglas, erwärme im Wasserbad und setze tropfenweise so viel Essigsäure von etwa 2 Proc. unter Umrühren zu, dass das Eiweiss sich grobflockig abscheidet und die darüber stehende Flüssigkeit sich vollständig klärt. Hat man bei grossem Eiweissgehalt nur 20 oder 50 ccm Harn abgemessen, so sind dieselben vor dem Erwärmen zu 100 ccm zu verdünnen; die Bestimmung gelingt am besten, wenn nur 0,2 bis 0,3 g Albumin vorhanden sind. Das ausgeschiedene Eiweiss wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Bei genauen Bestimmungen ist das derartig gewogene Eiweiss noch zu veraschen und die Asche von dem ursprünglich ermittelten Gewicht abzuziehen. Das Ansäuern des Harns darf zur quantitativen Eiweissbestimmung nur mittelst einer sehr kleinen Menge von Essigsäure geschehen, da ein Ueberschuss davon lösend auf das abgeschiedene Eiweiss einwirkt.

Zur approximativen Bestimmung des Eiweiss im Harn dient häufig das Verfahren von Esbach. Dasselbe besteht darin, dass man in ein besonders graduirtes Röhrchen den sauer reagirenden, bezüglich mit Essigsäure angesäuerten Harn bis zu einer bestimmten Marke giesst, dann bis zu einer zweiten Marke die Lösung des Reagens (2 g Citronensäure, 1 g Pikrinsäure in 100 ccm Wasser gelöst) zufügt, die Mischung vorsichtig umschüttelt und dann 24 Stunden stehen lässt. Nach dieser Zeit wird dann die Höhe des gebildeten Niederschlags an der Graduirung des Röhrchens abgelesen. Die abgelesene Zahl soll dann direct die Menge Eiweiss in 1000 Thln. Harn angeben.

Die Zu- oder Abnahme des Eiweissgehalts eines Harns kann in relativen Werthen annähernd auch durch Vergleich des Volums der Niederschläge ermittelt werden, welche in gleichen Mengen des Harns unter gleichen Versuchsbedingungen erzeugt werden. Zu diesem Zweck säuert man je 10 bis 20 ccm der zu prüfenden Harne in graduirten, gleich weiten Reagensgläsern mit gleich viel Essigsäure an, fügt gleiche, zur Ausfällung ausreichende Mengen von Ferrocyankaliumlösung zu, lässt die Mischungen 12 bis 24 Stunden stehen und liest das Volum des entstandenen Niederschlags an der Graduirung ab.

Eine genaue Bestimmung des Eiweissgehalts eines Harns kann nur in absoluten Werthen auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt werden.

Um das Paraglobulin (Serumglobulin), welches sich fast immer nur als ein Begleiter des Serumalbumins im Harn findet, qualitativ nachzuweisen, verdünnt man den Harn nach der Filtration mit etwa dem sechsfachen Volum Wasser (bis zum specif. Gewicht 1,002 bis 1,003) und leitet alsdann ein bis zwei Stunden lang einen langsamen Strom von gewaschenem Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit. Eine feinflockige, weisse Fällung, anfänglich nur als Trübung erscheinend und sich meist erst nach 12- bis 24stündigem Stehen als Niederschlag absetzend, zeigt die Gegenwart von Paraglobulin an. Das gleichzeitig vorhandene Serumalbumin wird durch Kohlensäure nicht gefällt, dasselbe kann daher, nach Abscheidung des Paraglobulins, in der filtrirten Flüssigkeit durch vorstehende Reactionen nachgewiesen werden. Unter Umständen scheidet sich das Paraglobulin schon bei der Verdünnung des Harns aus. Durch Verdünnung, bezüglich durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid kann jedoch nur ein Theil des in dem Harn enthaltenen Para-

globulins abgeschieden werden, die Gesammtmenge desselben wird gefällt durch Sättigung des betreffenden Harns mit Magnesiumsulfat. Zu diesem Zweck wird in den zu prüfenden Harn so viel fein gepulverten Magnesiumsulfats eingetragen, dass sich auch bei längerer Berührung mit dem Harn nichts mehr auflöst. Alkalisch reagirende Harne sind zuvor mit Essigsäure sehr schwach anzusäuern. Die Anwesenheit von Paraglobulin macht sich durch die Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlags bemerkbar. Serumalbumin wird unter diesen Bedingungen nicht gefällt, dasselbe kann daher in dem Filtrate durch die üblichen Eiweissreactionen weiter nachgewiesen werden.

Das aus dem Harn abgeschiedene Paraglobulin ist von milchweisser, feinflockiger Beschaffenheit. Es löst sich in Kochsalzlösung von 5 bis 10 Proc., in Salzsäure von 1 Proc., sowie in concentrirter Essigsäure. Aus der Kochsalzlösung scheidet es sich beim Erwärmen vollständig wieder ab. In gesättigter Magnesiumsulfatlösung ist es unlöslich. Das Paraglobulin des Harns ist mit dem des Blutplasma (s. dort) identisch.

Um das Paraglobulin quantitativ zu bestimmen, sättigt man, je nach dem anscheinend grösseren oder geringeren Eiweissgehalt, 25 bis 100 ccm Harn vollständig mit Magnesiumsulfat. Der betreffende Harn muss schwach saure Reaction besitzen; alkalische Harne sind daher mit Essigsäure schwach anzusäuern. Eiweissreiche Harne sind vor der Sättigung mit Wasser auf 100 ccm zu verdünnen. Man trägt in den Harn mehr Magnesiumsulfat in fein gepulvertem Zustande ein (auf 100 ccm etwa 80 g), als er zu lösen vermag, und rührt die Mischung wiederholt sanft um. Nimmt nach 24 Stunden die Menge des ungelöst gebliebenen Magnesiumsulfats nicht mehr ab, so bringt man die Flüssigkeit mit den Paraglobulinflocken auf ein gewogenes Filter, rührt alsdann das zurückbleibende Salz wiederholt mit gesättigter Bittersalzlösung an und bringt auch diese Flüssigkeiten nach jedesmaligem Absetzen auf das Filter. Letzteres wird sammt dem Niederschlag so lange mit gesättigter Bittersalzlösung ausgewaschen, bis das Filtrat weder beim Erhitzen für sich, noch nach Zusatz von etwas Salpetersäure mehr getrübt wird. Hierauf wird das Paraglobulin durch mehrstündiges Trocknen bei 110° C. in den unlöslichen Zustand übergeführt, sodann durch Auswaschen mit heissem Wasser von Magnesiumsulfat vollständig befreit und abermals bei 100 bis 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Von dem Gewichte des Paraglobulins, welches auf diese Weise ermittelt ist, ist noch das Gewicht der Asche, welche nach dem Einäschern zurückbleibt, in Abzug zu bringen. Führt man neben der Bestimmung des Paraglobulins noch eine solche des Gesammteiweisses (s. oben) aus, so ergiebt sich der Gehalt an Serumalbumin naturgemäss aus der Differenz der bei beiden Bestimmungen ermittelten Werthe.

In naher Beziehung zu dem Serumalbumin scheint das Paraalbumin und die Hemialbumose zu stehen.

Das Paraalbumin (Metalbumin, Pseudomucin) bedingt die schleimige, fadenziehende Beschaffenheit der Flüssigkeit der Ovarialcysten. Es kann sich dasselbe auch in Ascitesflüssigkeit und in anderen Cysten finden. Verdünnt man letztere stark mit Wasser, so tritt durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid oder durch Zusatz von Essigsäure eine flockige Fällung ein, welche sich in überschüssiger Säure und in Aetzalkalien leicht wieder löst. Die Fällbarkeit des Paraalbumins durch Kohlensäureanhydrid hat zu einer Verwechslung desselben mit dem Paraglobulin und zu der irrthümlichen Annahme geführt, dass das Paraalbumin im Harn vorkomme. Durch Alkohol wird das Paraalbumin gefällt, der Niederschlag löst sich jedoch in Wasser von 35° C. wieder zu einer schleimigen Flüssigkeit.

Für das Paraalbumin charakteristisch ist 1. sein Verhalten beim Kochen unter Zusatz von Essigsäure anzusehen. Während es beim Serumalbumin leicht gelingt, den Zusatz von Essigsäure so zu treffen, dass beim Aufkochen sich alles Albumin in groben Flocken abscheidet und die Flüssigkeit klar wird, gelingt dies beim Paraalbumin nicht; man mag den Säurezusatz wählen, wie man will, die Flüssigkeit bleibt immer milchig trübe. Diese Reaction kann auch derartig ausgeführt werden, dass man die zu prüfende verdünnte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung versetzt, zum Kochen erhitzt und dann sehr verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zufügt, bis die Rothfärbung, nach nochmaligem Aufkochen, verschwunden ist. Seröse Flüssigkeiten geben hierbei stets klare, Paraalbumin enthaltende stets trübe Filtrate. 2. In paraalbuminhaltigen Flüssigkeiten bildet sich Zucker (Reduction Fehling'scher Lösung nach Uebersättigung mit Natronlauge), wenn dieselben mit verdünnter Salzsäure (es genügt schon 0,1 Proc. HCl) im Wasserbad erwärmt werden.

Die Hemialbumose (Propepton, Albumose) findet sich im Harn bei Osteomalacie. Sie entsteht als eines der ersten Umwandlungsproducte bei der Einwirkung von Pepsin oder Pankreas auf Eiweisskörper, sowie auch bei der Einwirkung von Säuren und überhitztem Wasser auf Eiweissstoffe. Sie bildet eine amorphe, linksdrehende, nicht diffundirbare Masse, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist. Beim Erkalten scheidet die in der Wärme bereitete Lösung einen Niederschlag ab; unter Umständen erstarrt die Lösung auch zu einer Gallerte. In Alkohol und in Neutralsalzlösungen ist sie unlöslich, löslich dagegen in verdünnten Säuren und Alkalien. Concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure fällen sie in der Kälte, der Niederschlag löst sich aber in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Vom Pepton unterscheidet sich die Hemialbumose durch die sehr langsame oder ganz mangelnde Dialysirbarkeit, ferner durch die Fällbarkeit durch Chlornatrium, sowie durch Chlornatrium und Essigsäure bei Temperaturen weit über 70° C. Nach Kühne und Chittenden ist die Hemialbumose kein einheitlicher Körper, sondern setzt sich aus vier Albumosen zusammen: Protalbumose, Heteroalbumose, Dysalbumose und Deuteroalbumose.

Zum Nachweise von Hemialbumose im Harn, sättigt man denselben mit Chlornatrium, versetzt ihn mit wenig Essigsäure, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss. Serumalbumin und Paraglobulin bleiben vollständig ungelöst, während Hemialbumose in Lösung geht und sich aus dem Filtrate beim Erkalten in Flocken abscheidet. Zur weiteren Charakterisirung sammle man den Niederschlag, presse ihn, löse ihn in wenig Wasser und prüfe die Lösung mit Salpetersäure und mit Essigsäure und Ferrocyankalium (s. S. 1628). Durch letzteres Reagens entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich jedoch in der Wärme wieder auflöst. Auch Essigsäure und Tannin, Pikrinsäure und Metaphosphorsäure können zum weiteren Nachweis der Hemialbumose verwendet werden.

c) Milchalbumin (Lactalbumin) ist ein dem Serumalbumin sehr ähnlicher, in der Milch in geringer Menge enthaltener Eiweisskörper, dessen Lösung jedoch schwächer linksdrehend ist als die des Serumalbumins. Das Milchalbumin coagulirt, je nach der Concentration und dem Salzgehalt, bei 72 bis 84° C.

d) Pflanzenalbumin, welches in allen Pflanzensäften, jedoch meist nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, ist im löslichen Zustand bisher

nicht rein dargestellt und daher nur noch wenig untersucht worden. In seiner Zusammensetzung (es enthält nur etwas weniger Schwefel) und in seinen Eigenschaften entspricht es im Wesentlichen dem Eieralbumin.

2. **Nucleoalbumine** oder **Caseïne** sind ebenfalls in mehreren Modificationen bekannt; zu denselben zählen Milchcaseïn und Pflanzencaseïn. Die Nucleoalbumine unterscheiden sich von den eigentlichen Albuminen (siehe S. 1622) zunächst durch das Verhalten gegen das Labferment, welches auf letztere ohne Einwirkung ist. Sie sind ferner phosphorhaltig und liefern bei der Pepsinverdauung Para- oder Pseudonucleïne. Diese Pseudonucleïne sind phosphorhaltige, amorphe, in Wasser und in sehr verdünnten Säuren unlösliche, in verdünnten Alkalien leicht lösliche Stoffe, welche die Reactionen der Eiweisskörper geben. Beim Kochen mit Säuren liefern die Pseudonucleïne zum Unterschied von den eigentlichen Nucleïnen, keine Xanthinbasen.

a) Milchcaseïn ist der wichtigste Eiweisskörper der Milch der Säugethiere, und zwar ist es darin in Gestalt einer Alkaliverbindung, als Alkalialbuminat, gelöst. Ob das Caseïn auch im Eidotter, im Blute, in der Krystalllinse etc. vorkommt, ist zweifelhaft. Um es darzustellen, versetzt man stark mit Wasser verdünnte, abgerahmte Milch mit verdünnter Essigsäure, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether aus löst ihn alsdann in verdünnter Natronlauge, fällt das Caseïn abermals mit Essigsäure aus und wäscht es von Neuem mit Wasser, Alkohol und Aether.

Das durch Fällung erhaltene Caseïn bildet eine weisse, flockige Masse, welche nach dem Trocknen eine gelbliche Farbe und eine brüchige, durchscheinende Beschaffenheit annimmt. Ob dasselbe wirklich ein einheitlicher Körper ist, ist zweifelhaft. Das alkalifreie Caseïn ist unlöslich in Wasser und in Kochsalzlösung, jedoch wird es leicht, besonders im frisch gefällten Zustande, von Wasser gelöst, dem wenig Salzsäure oder Aetzalkali zugesetzt ist. Aus letzteren Lösungen wird es bei genauer Neutralisation als eine flockige, faserige Masse wieder abgeschieden; Alkaliphosphate verhindern jedoch die Abscheidung. Die alkalische Lösung des Caseïns wird ebenso wenig wie die Milch selbst durch Kochen coagulirt; nur an der Oberfläche scheidet sich eine Haut von coagulirtem Caseïn ab. Durch verdünnte Säuren, sowie durch Berührung mit der inneren Schleimhaut des Kälbermagens oder der daraus dargestellten Labflüssigkeit [besonders bei mässiger Wärme (50 bis 60° C.)] wird das Caseïn aus der Milch und aus seiner alkalischen Lösung abgeschieden. Das durch Lab gefällte, mit Fett gemischte Caseïn liefert den Käse, die davon abfiltrirte Flüssigkeit die sogenannten süssen Molken. Die coagulirende Wirkung des Labferments ist bisher nicht in genügender Weise erklärt worden. Aus kalksalzfreien Lösungen wird das Caseïn durch das Labferment nicht direct ausgeschieden; diese Ausscheidung tritt erst ein auf Zusatz von Kalksalzen, bezüglich bei Gegenwart derselben. Unter letzteren Bedingungen wird das Caseïn in das in Wasser schwer lösliche Paracaseïn (Käse) übergeführt; gleichzeitig entsteht in geringer Menge ein in Wasser leicht löslicher, der Hemialbumose ähnlicher Körper. Das durch Lab coagulirte Caseïn scheint eine andere Beschaffenheit zu haben, als das durch Säuren abgeschiedene. Giesst man alkalische Caseïnlösung in überschüssige concentrirte Mineralsäuren, so scheidet sich Acidcaseïn, eine Verbindung des Caseïns mit Säuren, in Flocken ab, welche in reinem Wasser löslich sind.

Caseïn-Natrium wird in wasserlöslicher Form erhalten, wenn frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Caseïn mit so viel Natronlauge zusammengebracht

wird, bis Phenolphtaleïnlösung geröthet wird. Durch Eindampfen dieser Lösung im Vacuum resultirt eine gelbbraune Masse, welche als Nahrungsmittel empfohlen wird.

Caseïn-Silber (Argonin), durch Wechselwirkung von Caseïnnatrium mit Silbernitrat dargestellt, bildet ein weisses, in kaltem Wasser kaum lösliches Pulver, welches als Antisepticum zum äusserlichen Gebrauche empfohlen wird. Um dasselbe zu lösen, lässt man es zunächst mit Wasser so lange in Berührung, bis es vollständig benetzt ist, und erwärmt die Mischung dann im Wasserbad.

b) Pflanzencaseïn (Legumin) findet sich als Alkalialbuminat in den Samen der Hülsenfrüchte und vieler anderer Pflanzen. Um es darzustellen, werden zerriebene, von den Schalen befreite Bohnen, Erbsen, Linsen, Lupinen oder Wicken mit Wasser bei 4 bis 8°C. extrahirt, der Auszug wird durch Decantiren geklärt und mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit 40- bis 50procentigem Alkohol übergossen und die hierdurch brüchig gewordene Masse noch mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Legumin bildet frisch gefällt ein flockiges Gerinnsel, welches zu einer amorphen, leicht zerreiblichen Masse eintrocknet. In kaltem und warmem Wasser löst es sich nur in sehr geringer Menge, leicht wird es dagegen von sehr verdünnter Aetzkalilösung und von nicht zu verdünnter Essigsäure gelöst. Die rohe, ursprüngliche Lösung des Legumins gerinnt nicht beim Kochen, sondern bildet ebenso wie die Milch nur an der Oberfläche eine Haut. Durch verdünnte Säuren und durch Lab wird sie coagulirt.

Dem Legumin sehr ähnlich ist das Conglutin, das Alkalialbuminat der süssen und der bitteren Mandeln, der Kerne des Steinobstes und der Lupinen. Auch das Glutencaseïn, welches sich, gemengt mit anderen Proteïnstoffen, in den Samen der Getreidearten und den daraus dargestellten Mehlen findet, stimmt im Wesentlichen in seinen Eigenschaften mit denen des Legumins überein (vergl. Pflanzenfibrin).

3. **Fibrine**, werden als Blut-, Muskel- und Pflanzenfibrine unterschieden.

a) Blutfibrin (Blutfaserstoff) ist nur im unlöslichen Zustand näher bekannt. Es scheidet sich bei der freiwilligen Gerinnung von Lymphe, Transsudaten, sowie aus dem Blute (s. dort) aus, sobald letzteres den lebenden Organismus verlässt. In dem circulirenden Blut ist dasselbe nicht enthalten, sondern es wird erst gebildet durch Einwirkung zweier, im lebenden Blut und in anderen thierischen Flüssigkeiten in Lösung enthaltener Eiweisskörper, der fibrinogenen und der fibrinoplastischen Substanz, auf einander. Diese Umwandlung der fibrinogenen Substanz in Fibrin durch die fibrinoplastische Substanz oder durch ein besonderes Ferment, das Fibrinferment oder das Thrombin, vollzieht sich, wenn das Blut aus dem lebenden Organismus austritt. Die Abscheidung des Fibrins aus dem Blut wird verhindert, wenn man dasselbe direct aus der Ader in eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlornatrium oder in so viel Kaliumoxalatlösung fliessen lässt, dass das Gemisch 0,1 Proc. Kaliumoxalat enthält, oder wenn man die Temperatur des Blutes rasch auf 0° erniedrigt. Beim ruhigen Stehen derartiger Lösungen bei 0° scheiden sich die Blutkörperchen allmälig als ein rother Absatz aus, während sich über ihnen eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit, das Blutplasma, befindet. Allmälig gesteht diese Flüssigkeit zu einer fast farblosen, durchsichtigen Gallerte, welche sich beim Auswaschen mit Wasser in eine faserige Fibrinmasse verwandelt. Die Plasmaflüssigkeit scheidet sofort Fibrin

aus, sobald sie mit Wasser verdünnt, stark umgerührt oder gelinde erwärmt wird. Auch durch Zusammenbringen einer Auflösung der fibrinogenen und der fibrinoplastischen Substanz in Chlornatriumlösung wird Fibrin gebildet und als solches ausgeschieden. Gewöhnlich geschieht die Darstellung des Fibrins derartig, dass man frisch aus der Ader geflossenes Blut mit einem Quirl oder Stabe tüchtig umrührt und alsdann das in langen Fasern sich ausscheidende Fibrin durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser von Blutkörperchen befreit. Das Blut verschiedener Thierarten liefert hierbei Fibrine, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen etwas von einander abweichen. Das frisch dargestellte, noch feuchte Fibrin bildet eine weisse, undurchsichtige, faserige, elastisch zähe Masse, die beim Trocknen eine harte, spröde, durchscheinende Beschaffenheit annimmt. In Wasser, Alkohol, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung ist es unlöslich, jedoch quillt es in letzteren beiden Lösungsmitteln allmälig zu einer schleimigen, gallertartigen Masse auf. Von verdünnten Aetzalkalien wird das Fibrin, besonders bei gelindem Erwärmen, unter Bildung eines Alkalialbuminats allmälig gelöst. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

b) Muskelfibrin (Myosin) bildet den Hauptbestandtheil des in den Sarcolemmaschläuchen der Mukelfasern eingeschlossenen Muskelplasmas. Im lebenden, ruhenden Muskel ist es im flüssigen, gelösten Zustand enthalten, es gerinnt jedoch vorübergehend bei jeder Muskelcontraction, vollständig, unter Eintritt der sogenannten Todtenstarre, bald nach dem Tode. Das Muskelfibrin wird gewonnen durch Auspressen frischer, gefrorener Muskeln, oder durch tropfenweises Einfallenlassen des aus den Muskeln ausgepressten Plasmas in destillirtes Wasser, wobei sofort Coagulation stattfindet. Auch durch Ausziehen der Muskeln mit Salmiaklösung von 10 Proc. und Eingiessen dieser Lösung in viel Wasser kann das Muskelfibrin gewonnen werden. Das Myosin bildet eine fein- oder grobflockige, zähe, weisse Masse oder eine weisse, geruch- und geschmacklose, zusammenklebende Gallerte. Es ist unlöslich in Wasser und in einer mehr als 10 Proc. enthaltenden Kochsalzlösung. Kochsalzlösung von 5 bis 10 Proc. löst es leicht auf zu einer Flüssigkeit, die für sich nicht gerinnt, aus der jedoch durch Zusatz von Wasser, von verdünnten Säuren, von gepulvertem Kochsalz, sowie beim Erwärmen Myosin wieder abgeschieden wird. In sehr verdünnter Salzsäure löst es sich leichter als alle anderen Eiweisskörper zu Acidalbumin; durch Natriumcarbonat wird es aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden. Bei längerer Berührung mit Salzsäure wird es in Syntonin verwandelt. Von verdünnten Aetzalkalien wird es als Alkalialbuminat gelöst.

Syntonin (Parapepton, Acidalbumin) bildet sich beim Auflösen des Muskelfibrins in sehr verdünnter Salzsäure, sowie beim Lösen aller anderen Eiweissstoffe in concentrirter Salzsäure. Es wird erhalten durch Fällen einer filtrirten Lösung von reinem Fibrin oder coagulirtem Eiweiss in rauchender Salzsäure mit Wasser, Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages in reinem Wasser und vorsichtiges Ausfällen der Lösung mit Natriumcarbonat. Das Syntonin oder Acidalbumin bildet frisch gefällt einen gallertartigen Niederschlag, welcher unlöslich in reinem Wasser und in Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure (schon bei 0,1 Proc. HCl), verdünnten Lösungen von Aetzalkalien und Alkalicarbonaten ist. Das längere Zeit unter Wasser aufbewahrte Syntonin löst sich nicht mehr in verdünnter Salzsäure. Die sauren Lösungen coaguliren nicht beim Kochen, in der Kälte werden dieselben jedoch durch Kochsalz, Salmiak, Bittersalz, Glaubersalz und andere Salze gefällt.

c) Pflanzenfibrin (Glutenfibrin) ist im geronnenen Zustande in den Samen der Getreidearten enthalten. Knetet man steifen Weizenmehlteig, welcher in ein leinenes Tuch eingebunden ist, so lange unter Wasser aus, bis das Wasser durch ausgewaschenes Stärkemehl nicht mehr milchig getrübt wird, so bleibt eine gelblichgraue, klebende, elastische, fadenziehende Masse, der Kleber (Gluten), zurück. Behandelt man 100 g dieses Klebers mit einer Lösung von 4 g Aetzkali in 4 Liter Wasser, versetzt die nach mehrtägigem Stehen klar abgegossene Flüssigkeit mit Essigsäure in geringem Ueberschuss und zieht den wieder ausgeschiedenen, gereinigten Kleber hierauf ohne Anwendung von Wärme nach einander mit Alkohol von 60 Proc., von 80 Proc. und schliesslich mit absolutem Alkohol aus, so bleibt Glutencaseïn (s. S. 1633) ungelöst, während Glutenfibrin und andere Stoffe in Lösung gehen. Um aus den vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten das Glutenfibrin zu gewinnen, destillirt man die Hälfte davon ab und befreit das beim Erkalten abgeschiedene rohe Präparat durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und darauf mit Aether von Pflanzenleim (Gliadin) und dem diesem sehr ähnlichen Mucedin. Das Glutenfibrin wird schliesslich durch Lösen in heissem Alkohol von 60 bis 70 Proc. gereinigt. Hieraus scheidet es sich beim Erkalten als eine zähe, braungelbe, nach dem Trocknen hornartige Masse ab, welche unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, verdünnten Säuren und Aetzalkalien ist. In Ammoniakflüssigkeit quillt es zu einer Gallerte auf. In kochendem Wasser wird es coagulirt; es verliert dadurch seine Löslichkeit in Alkohol, verdünnten Säuren und Aetzalkalien. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in Diastase über.

Behufs quantitativer Bestimmung der Eiweissstoffe in Pflanzenstoffen (Nahrungsmitteln, Futtermitteln) begnügt man sich meist damit, den Stickstoffgehalt derselben nach der Methode von Will und Varrentrapp (s. S. 12) oder nach Kjeldahl (s. S. 13) zu ermitteln und daraus, unter der Annahme, dass die Eiweissstoffe im Mittel 16 Proc. Stickstoff enthalten, den Gehalt an Eiweiss durch Multiplication mit 6,25 zu berechnen. Genauer gestalten sich die betreffenden Resultate, wenn man zuvor die Ammoniaksalze, Amidosäuren, Alkaloide etc., welche die Pflanzenstoffe enthalten, entfernt. Zu diesem Zwecke kocht man nach Stutzer eine abgewogene Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjectes mit Wasser, fügt breiförmiges, alkalifreies Kupferhydroxyd zu, filtrirt, behandelt den Niederschlag mit absolutem Alkohol, trocknet ihn, bestimmt darin den Stickstoff (vergl. oben) und multiplicirt die gefundenen Werthe mit 6,25. Da einige Alkaloide bei Gegenwart von Gerbsäure durch Kupferhydroxyd mitgefällt werden, so müssen derartige Stoffe vor dem Zusatz desselben davon durch Auskochen mit einem Gemisch von 99 ccm absoluten Alkohols und 1 ccm Essigsäure entfernt werden.

II. Globuline.

Wie bereits erwähnt, bezeichnet man als Globuline solche Eiweissstoffe, welche unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Kochsalzlösung sind. Nach ihrem Verhalten zu Kochsalzlösung lassen sie sich in zwei Gruppen eintheilen, nämlich solche, die in Kochsalzlösung jeder Concentration löslich sind: das Globulin der Krystalllinse und die Vitelline, und solche, die aus ihren neutralen Lösungen durch festes Chlornatrium gefällt werden: das Myosin (s. oben), die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz. Bei starker Verdünnung mit Wasser, sowie beim Erwärmen werden alle Globuline aus ihren Lösungen abgeschieden. Durch Einwirkung von verdünnten

Säuren gehen die Globuline in Acidalbumin, von Aetzalkalien in Alkalialbuminate über.

a) Vitellin (Dotterstoff) ist ein wesentlicher Bestandtheil der Dottermasse der Vogeleier und der Eier vieler anderer Thierspecies. Einzelne Dottermassen enthalten es in Gestalt von charakteristischen, tafelförmigen Krystallen, den sogenannten Dotterplättchen. Zur Darstellung desselben schüttelt man Eidotter so lange mit Aether, bis dieser nicht mehr gefärbt wird, löst alsdann den Rückstand in Kochsalzlösung von 1 Proc., filtrirt und fällt das Vitellin durch starke Verdünnung mit Wasser. Es bildet eine farblose, amorphe Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Kochsalzlösung, in verdünnten Säuren und Aetzalkalien ist.

Als Ichthulin und Ichthidin werden Vitelline bezeichnet, die sich in den Karpfeneiern vorfinden.

Das sogenannte Aleuron oder die Proteïnkörner, welche sich in den ruhenden Samen und auch in anderen Pflanzenorganen, die ruhende Reservenährstoffe enthalten, finden, scheinen zu dem Vitellin in naher Beziehung zu stehen. Aehnliches gilt auch von den Krystalloiden, oder dem krystallisirten Eiweiss, welches in jenen Proteïnkörnern eingebettet ist. Krystallisirtes Eiweiss ist in den Kürbissamen, den Hanf- und Ricinussamen, sowie in beträchtlicherer Menge besonders in der Paranuss (*Bertholletia excelsa*) enthalten.

b) Fibrinoplastische Substanz (Paraglobulin, Plasmin, Serumglobulin, Serumcaseïn) findet sich besonders in den rothen Blutkörperchen, von wo aus sie das Blutplasma diffundirt. Dieselbe kommt ferner vor im eiweisshaltigen Harn (s. S. 1627), im Chylus, in der Lymphe, im Eiter, in Trans- und Exsudaten etc. Sie wird gewonnen durch Einleiten von Kohlensäure in das mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnte Blutserum oder durch Neutralisiren oder schwaches Ansäuern desselben mit Essigsäure und darauf folgendes Verdünnen mit der 10- bis 20fachen Menge Wasser. Das Paraglobulin scheidet sich als eine weisse, feinflockige, amorphe Masse aus, welche unlöslich in Wasser, leichter löslich in verdünnter Salzsäure, in verdünnten Aetzalkalien, sowie in Kochsalzlösung von 1 bis 10 Proc. ist. Aus letzterer Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol, von überschüssigem Kochsalz, von Magnesiumsulfat, von Ammoniumsulfat, sowie durch Erwärmen (bei 70 bis 75° C.) gefällt. Aus seiner alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure, sowie durch Essigsäure und durch Mineralsäuren abgeschieden, durch einen geringen Ueberschuss letzterer Fällungsmittel jedoch wieder gelöst.

c) Fibrinogene Substanz (Fibrinogen, Fibringlobulin) ist neben Paraglobulin im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in frischen Transsudaten etc. enthalten. Ohne Paraglobulin kommt das Fibrinogen vor in der Pericardial-, Pleura- und Hydroceleflüssigkeit. Es scheidet sich als ein klebriger Niederschlag aus, wenn man das Blutserum, nach Abscheidung des Paraglobulins, noch weiter mit Wasser verdünnt und von Neuem Kohlensäure einleitet oder wenig verdünnte Essigsäure zufügt. In seinen Eigenschaften ist es dem Paraglobulin sehr ähnlich, von dem es sich nur durch seine klebrige Beschaffenheit und die schwierigere Fällbarkeit durch Kohlensäure unterscheidet. Es coagulirt schon bei 52 bis 56° C.

Ob die fibrinoplastische und die fibrinogene Substanz einheitliche Globuline sind, ist zweifelhaft.

d) Krystallin. Das in der Krystalllinse des Auges enthaltene Globulin ist der fibrinoplastischen und fibrinogenen Substanz sehr ähnlich, dasselbe

wird jedoch durch Chlornatrium im Ueberschuss nicht gefällt. Das Krystallin setzt sich aus zwei verschiedenen Globulinen, dem α- und dem β-Krystallin, zusammen, die sich etwas in der Zusammensetzung und in der Coagulationstemperatur von einander unterscheiden.

III. Proteïde.

Als Proteïde sollen im Nachstehenden mehrere in Wasser und Kochsalzlösung unlösliche Substanzen zusammengefasst werden, welche in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Verhalten den Eiweissstoffen sehr nahe stehen. Bei der Behandlung mit concentrirten Säuren oder mit Aetzalkalien gehen sie langsam in Acidalbumine, bezüglich Alkalialbuminate über, gleichzeitig entstehen hierbei nichteiweissartige Körper, wie Farbstoffe, Kohlehydrate, Xanthinbasen etc. Gegen Salpetersäure, Millon'sches Reagens, sowie gegen zersetzende Agentien verhalten sie sich im Wesentlichen wie die Eiweissstoffe. Zu den Proteïden zählen die Hämoglobine (s. Blut), die thierischen Schleimstoffe, die Nucleoproteïde etc.

Die thierischen Schleimstoffe oder echten Mucine finden sich in stark gequollenem Zustand im Thierorganismus in grosser Verbreitung. Sie kommen vor in vielen Secreten, wie im Speichel, in der Galle, im Harn, in den Fäces etc., sowie auf den Schleimhäuten der Athmungsorgane und des Darmcanals, in den Drüsen, in der Kittsubstanz des Bindegewebes etc. Aus allen diesen Secreten lassen sich die Mucine durch Alkohol- oder Essigsäurezusatz abscheiden. Am reinsten lässt sich das Mucin der Weinbergsschnecke darstellen, indem man die mit Sand zerriebenen Thiere mit viel Wasser auskocht und die colirte Flüssigkeit mit viel Essigsäure versetzt. Die Mucine bilden weisse, undurchsichtige, flockige Massen oder durchscheinende, spröde, hornartige Substanzen von schwach saurer Reaction. In Wasser sind sie unlöslich, sie quellen jedoch ausserordentlich stark auf zu einer opalisirenden Flüssigkeit, besonders bei Gegenwart von etwas Chlornatrium oder anderen Alkalisalzen. Durch Zusatz von viel Wasser, von Alkohol, von Essigsäure und von sehr verdünnten Mineralsäuren werden die Schleimstoffe aus jenen Flüssigkeiten gefällt. In concentrirten Mineralsäuren, ätzenden Alkalien und alkalischen Erden sind sie löslich. Die neutralen oder schwach alkalischen, mucinhaltigen Flüssigkeiten coaguliren beim Kochen nicht; sie zeigen schleimige, fadenziehende Beschaffenheit und werden durch Gerbsäure, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze, sowie durch neutrales Bleiacetat kaum gefällt, wohl aber durch Bleiessig niedergeschlagen. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Mucine in Acidalbumin und ein auf Fehling'sche Kupferlösung reducirend wirkendes Kohlehydrat zerlegt. Ueber die Unterschiede des Hornmucins vom Serumalbumin des Harns s. S. 765.

Einige Mucine sollen durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure bei mässiger Wärme in Eiweissstoffe und thierisches Gummi (?), eine Fehling'sche Kupferlösung reducirende, dem Gummi arabicum ähnliche Substanz übergeführt werden. Das thierische Gummi bildet nach Landwehr auch einen normalen Bestandtheil des Harns (?), aus dem es durch ein mehrfaches Volum Alkohol abgeschieden werden soll.

Ueber das Pseudomucin (s. S. 1630). Ob das Mucin der Yamwurzel (*Dioscorea japonica*) zu den echten Mucinen oder den Pseudomucinen in Beziehung steht, ist zweifelhaft.

Als Nucleoproteïde bezeichnet man phosphorhaltige Eiweissstoffe, welche sich in den Kernen der Eiterzellen, in den Blutkörperchen von Schlangen und Vögeln, sowie in der Bierhefe finden. Auch im Dotter des Hühnereies, in den Mohn-, Raps-, Erdnuss-, Palmkern-, Baumwollensamenkuchen, in der Leber, den Muskeln, der Milz, dem leukämischen Blute etc. kommen Nucleoproteïde vor. Die Nucleoproteïde verschiedenen Ursprungs sind einander ähnlich, jedoch nicht identisch. Die Nucleoproteïde sind in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren unlöslich. Die Nucleoproteïde sind schwache Säuren, deren Alkaliverbindungen in Wasser löslich sind, jedoch beim Kochen gerinnen. Essigsäure scheidet aus diesen Alkaliverbindungen das Nucleoproteïd wieder ab, dasselbe löst sich aber mehr oder minder schwer in einem Ueberschuss der Essigsäure (Unterschied vom Nucleoalbumin und Mucin). Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Nucleoproteïde in Eiweiss und Xanthinbasen (Nucleïnbasen): Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin etc. gespalten. Bei der Pepsinverdauung resultiren echte Nucleïne.

Die echten Nucleïne (Nucleïne) sind phosphorhaltige, amorphe, farblose, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlösliche Körper. Von verdünnten Aetzalkalien werden einige leichter, andere schwerer gelöst. Die Nucleïne zeigen eine grosse Affinität zu vielen Farbstoffen. Sie geben die Biuretreaction (s. S. 1621) und die Millon'sche Reaction (s. S. 1621). In alkalischer Lösung werden die Nucleïne in Eiweiss und Nucleïnsäuren zerlegt; ersteres kann durch Essigsäure dann gefällt werden, während letztere hierbei in Lösung bleiben.

Nucleïnsäuren, welche sich als Bestandtheile junger, entwicklungsfähiger Zellen des Thier- und Pflanzenreiches sehr verbreitet finden, bilden phosphorhaltige, weisse, amorphe Massen von stark saurer Reaction. In ammoniakalischem oder alkalihaltigem Wasser sind sie leicht löslich. Aus diesen Lösungen werden sie nicht durch überschüssige Essigsäure, wohl aber durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure, besonders bei Gegenwart von Alkohol gefällt. In saurer Lösung geben die Nucleïnsäuren mit Eiweissstoffen Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern sie Phosphorsäure und Xanthinbasen (s. S. 750). Die Natur der letzteren (Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin, Thymin) ist verschieden, je nach dem Ursprung der betreffenden Nucleïnsäuren, bezüglich der Nucleïne oder Nucleoproteïde.

Das Thymin: $C^5H^6N^2O^2$, bildet sich neben einer zweiten, Cytosin: $C^{21}H^{30}N^{16}O^4 + 2H^2O$ (?), genannten Base, wenn Thyminsäure eine Stunde lang mit Schwefelsäure von 30 Proc. gekocht wird. Das Thymin bildet kleine, quadratische, farblose, bei 250° C. schmelzende Krystalle, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Thymin ist sublimirbar. Die Thyminsäure wird neben einer Adenin als Spaltungsproduct liefernden Nucleïnsäure aus dem Nucleïn der Thymusdrüse des Kalbes gewonnen. Sie fällt Eiweiss nicht.

Zu den phosphorhaltigen Eiweissstoffen zählen auch die in dem Gehirn und in dem Nervenmark vorkommenden Protagone und Cerebroside.

Als Protagone bezeichnet man C, H, N, O, P und zum Theil auch S enthaltende Substanzen, welche beim Kochen mit Barytwasser Stearin-, Palmitin- oder Oelsäure, Glycerinphosphorsäure, Cholin und Cerebroside (s. unten) liefern. Die Protagone verschiedenen Ursprungs zeigen kleine Verschiedenheiten.

Zur Darstellung des Gehirnprotagons wird das von Blutgefässen und Häuten möglichst befreite, frische Ochsengehirn mit Alkohol von 85 Proc. fein

zerrieben und dann damit mehrere Stunden lang bei 45° C. digerirt. Nach dem Abfiltriren bei derselben Temperatur wird das Ungelöste noch so oft in der gleichen Weise extrahirt, bis das Filtrat bei 0° nichts mehr ausscheidet. Die sämmtlichen bei 0° gebildeten Ausscheidungen werden hierauf gesammelt, durch wiederholtes Ausziehen mit Aether von Cholesterin und Lecithin befreit, alsdann abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Rohprotagon ist hierauf zu zerreiben, in Alkohol von 85 Proc. bei 45° C. zu lösen und diese Lösung dann auf 0° abzukühlen. Die hierdurch erhaltenen Krystalle sind nöthigenfalls durch Umkrystallisation zu reinigen. Das Protagon bildet feine, weisse, zu Drusen gruppirte Nadeln, welche mit wenig Wasser unter Zersetzung aufquellen. In kaltem Alkohol oder Aether ist es kaum löslich, leicht dagegen in der Wärme.

Cerebroside sind stickstoffhaltige, aber phosphorfreie, zum Theil krystallisirbare Stoffe, welche in den markhaltigen Nervenfasern vorkommen und als Spaltungsproducte der Protagone (s. oben) auftreten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spalten die Cerebroside Galactose (Cerebrose) ab. Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Eintragen dieser Lösung in kochendes Wasser werden sie in Ammoniak, Galactose und eine kleisterartige, in Aether lösliche Masse, Cetylid, gespalten, die beim Schmelzen mit Kalihydrat oder bei der Oxydation mit Salpetersäure Stearinsäure oder Palmitinsäure liefert. Zu den Cerebrosiden zählt das Cerebrin oder Phrenosin, das Homocerebrin oder Kerasin und das Eukephalin.

Die als Neurostearinsäure, Spingosin, Aesthesin und Psychosin bezeichneten Spaltungsproducte des Protagons oder der Cerebroside dürften kaum als einheitliche Stoffe anzusehen sein. Dagegen gehören zu den Cerebrosiden die aus Eiter isolirten Stoffe Pyosin und Pyogenin.

IV. Albuminoïde.

Die Albuminoïde oder Albumoïde umfassen Proteïnstoffe, welche an der Bildung der Gewebe, des thierischen Gerüstes oder der thierischen Haut betheiligt sind. In ihren Zersetzungsproducten stehen die Albuminoïde den Eiweisskörpern sehr nahe. Sie zeichnen sich meist durch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Eiweiss lösenden Agentien aus. Zu den Albuminoïden zählen der Hornstoff, das Elastin, das Fibroïn etc. Auch das Collagen und das Chondragen (s. Leim) werden häufig zu der Gruppe der Albuminoïde gerechnet.

Hornstoff, Keratin, bildet die Grundlage der Epidermisgebilde oder des Horngewebes der höheren Thiere*). Er bildet den Hauptbestandtheil der

*) Die Grundsubstanz des äusseren und inneren Gerüstes der Gliederthiere, besonders das Skelett, die Panzer und Flügeldecken der Insecten, der Panzer der Crustaceen, die Bedeckung der Spinnen, wird nicht von Hornstoff, sondern von Chitin: $C^{15}H^{26}N^{2}O^{10}$ nach Ledderhose, gebildet, einer Substanz, die sich sowohl in der Zusammensetzung, als auch in dem chemischen Verhalten wesentlich vom Horn unterscheidet. Das Chitin findet sich ferner in verschiedenen Pilzen, z. B. *Agaricus campestris*, *A. muscarius*, *Polyporus officinalis*, *Claviceps purpurea*, *Bovista* etc. (Pilzcellulose, vergl. S. 774). Das Chitin wird gewonnen durch Auskochen von Krebsen oder Käfern mit starker Kalilauge bis zur Entfärbung und Auswaschen des zurückbleibenden Skeletts mit Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Aether. Das Chitin verbleibt hierbei als eine farblose, durchscheinende Masse von der Form des

Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, des Fischbeins, Schildpatts etc. Die Knochen enthalten kein Keratin. Die Hornsubstanz wird durch eine eigenthümliche, als Verhornung bezeichnete Umwandlung des eiweisshaltigen Protoplasmas gebildet. Ueber die Natur der Eiweissstoffe, welche die Hornsubstanz erzeugen, ist nur wenig bekannt. Die Spaltungsproducte derselben sind im Allgemeinen die gleichen, wie die der Eiweissstoffe. Die Darstellung des Keratins geschieht durch successives Auskochen des naturellen Hornstoffs mit verdünnten Säuren, Aetzalkalien, Wasser, Alkohol und Aether. Der gereinigte Hornstoff zeigt noch die Form und Textur des Gewebes, das zu seiner Darstellung diente. Mit Wasser gekocht, liefert er keinen Leim. In concentrirter Essigsäure und in Aetzalkalilösung quillt der Hornstoff zunächst gallertartig auf, um sich allmälig, namentlich bei Anwendung von Wärme, zu lösen. Beim Erwärmen mit Kalilauge findet Bildung von Schwefelkalium und Entwicklung von Ammoniak statt; aus der erzielten Lösung scheiden Säuren eine gelatinöse, stickstoffhaltige Substanz ab. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Hornsubstanz besonders reichliche Mengen von Tyrosin (s. S. 1008). Die Mutterlauge des Tyrosins enthält Thiomilchsäure und vielleicht auch Cystin (s. S. 389).

Die Thiomilchsäure: $CH^3—CH(SH)—CO.OH$, bildet ein öliges, unangenehm riechendes, nicht unzersetzt flüchtiges Liquidum, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Eisenchloridlösung ruft vorübergehend eine blaue, Kupfersulfatlösung eine violette Färbung hervor. Künstlich wird die Thiomilchsäure erhalten durch Einwirkung von KSH-Lösung auf das Natriumsalz der α-Chlorpropionsäure oder beim längeren Kochen einer mit H^2S gesättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber. Durch Einwirkung von Benzylchlorid, bei Gegenwart von Natronlauge, geht die Thiomilchsäure in die in farblosen, bei 73° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Benzylthiomilchsäure: $CH^3—CH(S.C^7H^7)—CO.OH$, über.

Für arzneiliche Zwecke wird das Keratin dargestellt, indem man 10 Thle. geschabter Federspulen acht Tage lang mit einem Gemisch aus 50 Thln. Alkohol und 50 Thln. Aether in einem geschlossenen Gefässe extrahirt, den Rückstand mit lauwarmem Wasser nachwäscht und dann einen Tag lang mit einem Gemisch aus 1 Thl. Pepsin, 5 Thln. Salzsäure von 25 Proc. und 1000 Thln. Wasser bei 40° C. in Berührung lässt. Der Rückstand wird hierauf abermals ausgewaschen, getrocknet und dann 30 Stunden lang am Rückflusskühler mit 100 Thln. Essigsäure von 96 Proc. gekocht. Die erzielte Lösung wird hierauf durch Asbest oder Glaswolle filtrirt, zum Syrup eingedampft, auf Glasplatten gestrichen und bei mässiger Wärme getrocknet.

---

angewendeten Materials, die beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen. In Wasser, Alkohol, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und verdünnten Aetzalkalien ist das Chitin unlöslich. Auch concentrirte Kalilauge greift es nicht an; concentrirte Schwefelsäure löst es auf. Verdünnt man letztere Lösung mit Wasser, so entsteht Traubenzucker neben Ammoniak und stickstoffhaltigen Spaltungsproducten. Chitin löst sich in concentrirter Salzsäure; beim Kochen damit bildet sich Essigsäure und Glycosamin: $C^6H^6(OH)^5.NH^2$ (s. S. 827). Wird das Chitin mit Kalihydrat und wenig Wasser auf 180° C. erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Essigsäure in Chitosan (Mycosin) über, welches noch die Form des ursprünglichen Chitins besitzt, jedoch in verdünnten Säuren löslich ist und durch verdünnte Jodlösung violett gefärbt wird. Durch kochende Salzsäure wird das Chitosan in Glycosamin verwandelt.

In Beziehung zu dem Chitin steht vielleicht auch das Corneïn: Gerüstsubstanz der Antiphatiden und Gorgoniden.

Das nach obigen Angaben bereitete Keratin bildet ein bräunlichgelbes Pulver oder ebenso gefärbte dünne Lamellen ohne Geruch und Geschmack. Erhitzt, entwickelt es den Geruch nach verbranntem Horn. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. Von Eisessig, Aetzalkalien und Ammoniak wird es gelöst.

Prüfung. Das Keratin gebe an Wasser, Alkohol, Aether, verdünnte Säuren und wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Pepsinlösung nichts ab. Nach 24 stündigem Digeriren mit 15 Thln. Essigsäure von 96 Proc. oder Ammoniaklösung von 10 Proc. hinterlasse es nicht mehr als 3 Proc. Rückstand. Der Aschengehalt übersteige 1 Proc. nicht.

Elastin findet sich im Bindegewebe höherer Thiere, besonders im Nackenbande des Rindes. Aus letzterem wird es ähnlich wie das Keratin aus Horn dargestellt. Es ist eine gelbliche, in feuchtem Zustande elastische, getrocknet spröde, harte Masse, die in Wasser aufquillt. Dasselbe enthält nur wenig, ziemlich lose gebundenen Schwefel. Beim Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure liefert es bis zu 50 Proc. Leucin, dagegen nur sehr wenig Tyrosin.

Fibroin (Seidenfibrin) bildet den Hauptbestandtheil der Seide. Beim Auskochen der Rohseide mit Wasser bleibt es als eine weisse, hornartige Masse zurück, welche in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak, ähnlich wie die Cellulose, löslich ist. Von kochender Kalilauge und von concentrirten Säuren wird es ebenfalls gelöst; Wasser scheidet es aus diesen Lösungen anscheinend unverändert wieder ab. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Glycocoll, Alanin, Leucin und Tyrosin.

Künstliche Seide besteht aus präparirten Nitrocellulosefäden. Zu deren Darstellung wird dickflüssiges Collodium aus einem verzinnten Kupfergefässe durch capillare Glasröhrchen gepresst. Die austretenden Collodiumfäden gehen alsdann durch Wasser, werden hierdurch fest, so dass sie auf eine Spindel gewickelt werden können. Diese Fäden werden hierauf in lauwarme, reducirend wirkende Bäder gebracht, dann mit Wasser und schliesslich mit Ammoniumphosphatlösung behandelt. Diese künstliche Seide entspricht in der Festigkeit, in dem Glanz und in dem Griff der echten Seide. Auch Farbstoffe werden von derselben leicht aufgenommen. Die künstliche Seide unterscheidet sich von der echten unter dem Mikroskope; sie besitzt kein Lumen und zeigt eine streifige Oberfläche. Kupferoxydammoniak schwellt dieselbe auf, ohne sie zu lösen. Das Gleiche ist der Fall bei der Behandlung mit starker Salzsäure und Kalilauge. Bei der Prüfung mit concentrirter reiner Schwefelsäure und Diphenylamin giebt die künstliche Seide meist eine Salpetersäurereaction (Blaufärbung).

In naher Beziehung zu den Eiweissstoffen scheint auch das Hyalin der Echinococcen-Mutterblasen und die amyloide Substanz zu stehen.

Die amyloide Substanz tritt als pathologisches Degenerationsproduct auf an den serösen Ueberzügen des Gehirns und der Nerven, sowie in der Milz, der Leber, den Nieren, den Lungen. Die amyloide Substanz bildet eine farblose, zerbröckelnde Masse, welche in verdünnten Säuren und in Eisessig unlöslich ist. Von Aetzalkalien und von concentrirteren Säuren wird sie unter Bildung von Alkalialbuminat, bezüglich Acidalbumin gelöst. Von angesäuerter Pepsinlösung wird sie nicht verändert. Jodlösung färbt sie röthlich und bei vorhergegangenem Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure violett bis blau.

Ueber das pflanzliche Amyloid siehe S. 809.

V. Eiweissartige Fermente.

Zu den Eiweissarten zählen auch die sogenannten ungeformten Fermente oder Enzyme oder Zymosen (vergl. S. 233) pflanzlicher und thierischer Abstammung, wie z. B. das Emulsin, die Diastase, das Papaïn, das Invertin, das Pepsin, das Pankreatin etc. Alle diese Stoffe sind in Wasser löslich; aus ihren Lösungen werden sie nicht durch Kochen, wohl aber durch Alkohol und Bleiacetat (als Bleiverbindungen) abgeschieden. Beim Kochen ihrer Lösungen verlieren sie ihre Wirksamkeit als Fermente. Die Kenntniss dieser eiweissartigen Fermente ist noch eine sehr lückenhafte, da sie meist nicht einmal in annähernd reinem Zustand isolirt sind.

Emulsin oder Synaptase ist in den bitteren und süssen Mandeln enthalten. Letzteren wird es, nach Entfernung des Fettes durch Auspressen, durch mehrstündige Digestion mit Wasser entzogen. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet man alsdann durch Essigsäure das Conglutin (s. S. 1633) ab und fällt dann aus dem wieder geklärten Liquidum das Emulsin durch starken Alkohol. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure resultirt das Emulsin als eine weisse, zerreibliche, nur theilweise in Wasser lösliche Masse, welche beim Verbrennen eine sehr beträchtliche, grösstentheils aus Calciumphosphat bestehende Aschenmenge hinterlässt. Das vollkommen trockene Emulsin kann einige Stunden auf 100° C. erhitzt werden, ohne seine Wirksamkeit einzubüssen, wogegen die wässerige Lösung desselben durch Kochen coagulirt und unwirksam wird. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erleidet die wässerige Emulsinlösung unter Trübung und Bildung von Milchsäure eine Zersetzung, wenn sie einige Tage lang aufbewahrt wird. Das Emulsin wirkt besonders auf Glycoside, z. B. Amygdalin und Salicin, zerlegend ein.

Myrosin, das Ferment des weissen und schwarzen Senfs, kann aus dem weissen Senfsamen in ähnlicher Weise wie das Emulsin dargestellt werden. Seine wässerige Lösung coagulirt schon bei 60° C. und wird dadurch wirkungslos. Ueber die Wirkung des Myrosins s. S. 722.

Diastase oder Maltin ist das aus Kleberbestandtheilen (Pflanzenfibrin) bei der Keimung der Getreidekörner, vielleicht als Oxydationsproduct, entstehende Ferment, welches Stärke in Maltose (Isomaltose) und Dextrin verwandelt (s. S. 186). Die Sojabohnen und die Maiskörner scheinen Diastase fertig gebildet zu enthalten. Am reichlichsten ist die Diastase in den keimenden Getreidesamen enthalten, wenn die Länge des Würzelchens gleich der des Korns ist. Man gewinnt sie aus dem wässerigen Auszuge frischen zerriebenen Gerstenmalzes, indem man durch Erwärmen auf 70 bis 75° C. zunächst das vorhandene Eiweiss coagulirt und darauf die Diastase aus der filtrirten Flüssigkeit durch Alkohol ausfällt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol, oder durch Dialyse kann die Diastase weiter gereinigt werden. Eine besonders wirksame, etwa ein Jahr lang haltbare Diastase wird nach Lintner in folgender Weise gewonnen: 1 Thl. Grünmalz oder abgesiebtes Luftmalz werde mit 2 bis 4 Thln. Alkohol von 20 Proc. 24 Stunden lang digerirt und das abgesaugte Extract mit dem zweifachen Volum absoluten Alkohols gefällt. Der entstandene Niederschlag wird von dem Alkohol durch Absaugen getrennt, dann in einem Mörser mit absolutem Alkohol zerrieben, wiederholt mit absolutem Alkohol, unter Zerreiben, ausgewaschen, schliesslich

mit Aether zerrieben und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die über Schwefelsäure oder bei mässiger Wärme getrocknete Diastase ist eine gelblichweisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, die bei langem Aufbewahren ihre Wirksamkeit verliert. Die wässerige Lösung derselben erleidet rasch eine Zersetzung; im frischen Zustand besitzt sie eine ausserordentlich starke Fermentwirkung, so dass 1 Thl. Diastase gegen 2000 Thle., nach anderen Angaben sogar gegen 100 000 Thle. in Wasser vertheilter oder damit verkleisterter Stärke bei 60 bis 65° C. umwandelt. Bei 100° C. verliert die Diastase und ihre Lösung vollständig die Wirksamkeit. Bei 50° C. können nach Lintner mit den kleinsten Diastasemengen die grössten Stärkemengen verflüssigt werden. Chlornatrium und Chlorkalium sind in geringer Concentration ohne Einfluss auf das Fermentativvermögen der Diastase. Bei höherer Concentration wirken dieselben hindernd auf das Fermentativvermögen. Kupfersulfat und wahrscheinlich die meisten Metallsalze setzen das Fermentativvermögen der Diastase herab, ebenso die saure oder alkalische Beschaffenheit der Lösung. Die Diastase des Weizenmalzes besitzt denselben Stickstoffgehalt und dasselbe Fermentativvermögen, die des Hafermalzes ein wenig höheres Fermentativvermögen, wie die des Gerstenmalzes.

Die Diastase weicht in ihrer Zusammensetzung von der der Eiweisskörper sehr ab (C: 46,66; H: 7,35; N: 10,41; S: 1,12 Proc.), giebt jedoch fast alle Reactionen derselben, dagegen nicht die für die Peptone charakteristische Peptonreaction (s. dort). Fehling'sche Kupferlösung wird durch reine Diastase nicht verändert. Wird eine frisch bereitete alkoholische Guajakharzlösung (1 bis 2 ccm) mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und darauf mit einem Tropfen Diastaselösung versetzt, so tritt sofort intensive Blaufärbung ein. Lösungen von Lab, Speichel, Pepsin und Invertin geben unter diesen Bedingungen diese Reaction nicht.

Es ist vorläufig keine Thatsache bekannt, welche darauf hinweist, dass in dem Malze zwei Fermente existiren, von denen das eine stärkelösend, das andere verzuckernd wirkt; beide Eigenschaften sind vielmehr der Diastase eigenthümlich.

Diastatische, Stärke verzuckernde Fermente finden sich auch in dem Pankreassecret (s. dort), im Speichel und in anderen thierischen Secreten.

Zur Ermittelung des Fermentativvermögens der Diastase bezüglich des Malzes dienen nur Vergleichswerthe. Nach Lintner bereitet man sich eine Versuchsflüssigkeit, indem man in einem Arzneiglase 2 g lufttrockener Kartoffelstärke mit 10 ccm Salzsäure von 0,1 Proc. und 60 ccm Wasser, fest verschlossen, eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbad erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit genau mit Natronlauge neutralisirt und zu 100 ccm auffüllt. Soll Malz auf seine Diastasewirkung geprüft werden, so extrahirt man 25 g davon, sorgfältig zerkleinert, sechs Stunden lang mit 500 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und filtrirt hierauf den Auszug wiederholt, bis derselbe klar ist. Zur Ausführung der Bestimmung selbst bringt man in 10 Reagensgläser je 10 ccm obiger Stärkelösung, fügt der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 etc. bis 1 ccm Malzauszug zu, lässt eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und setzt dann zu jedem Reagensglase noch 5 ccm Fehling'scher Lösung. Nachdem die Reagensgläser 10 Minuten lang in kochendem Wasser gestanden haben, ermittelt man, in welchem Reagensglase eben vollständige Reduction stattgefunden hat (vergl. S. 836). Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges kann man = 100 setzen, wenn 0,1 ccm eines Auszuges von 25 g Malz mit 500 ccm Wasser unter obigen Bedingungen 5 ccm Fehling'sche Kupferlösung

reduciren. Bei der Prüfung des Malzes ist durch Trocknen bei 100° C. eine Trockensubstanzbestimmung auszuführen und dann das Fermentativvermögen auf wasserfreie Trockensubstanz zu berechnen.

Malzextract, *Extractum Malti*, wird durch Ausziehen von zerkleinertem Gerstenmalze mit Wasser und Eindampfen der geklärten Auszüge im Vacuum zur Extractconsistenz gewonnen. Dasselbe wird um so mehr an wirksamer Diastase enthalten, je niedriger die Temperatur der Extraction und des Eindampfens gehalten wird. Gutes Malzextract besitzt eine bräunlichgelbe Farbe und enthält nach E. Dieterich 62 bis 67 Proc. Maltose, 2,5 bis 4 Proc. Dextrin, 3 bis 4,5 Proc. Eiweissstoffe, 1,3 bis 1,4 Proc. Asche, 0,36 Proc. P^2O^5, 1 Proc. freie Säure, als Milchsäure berechnet, und 73 bis 75 Proc. Trockensubstanz.

Zur Trockensubstanzbestimmung werden 2 g des Malzextracts bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, der Rückstand zur Bestimmung der Asche und diese zur Ermittlung der Phosphorsäure (mittelst Ammoniummolybdat) verwendet. Zur Bestimmung des Säuregehalts werden 10 g Malzextract in 50 bis 100 ccm Wasser gelöst und die vorhandene freie Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von empfindlichem Lackmuspapier, titrirt (vergl. Bier).

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe wird in 2 g Extract der Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 13) ermittelt und die erhaltene Zahl mit 6,25 multiplicirt.

Die Bestimmung der Maltose gelangt in einprocentiger, wässeriger Extractlösung zur Ausführung, wie S. 865 angegeben ist. Die hierbei ermittelten Werthe fallen um ein Geringes zu hoch aus, da das Dextrin auch etwas reducirend auf die Fehling'sche Kupferlösung einwirkt. Das Dextrin ergiebt sich annähernd, wenn man von der Trockensubstanz die Summe der Maltose, der Asche und der Eiweisskörper abzieht. Soll das Dextrin direct bestimmt werden, so kann man nach E. Dieterich in folgender Weise verfahren: 5 g Malzextract werden in 25 g Wasser gelöst und die Lösung unter Umrühren allmälig mit 400 g absoluten Alkohols versetzt. Nach dem Absetzen wird der Dextrinniederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in 60 ccm Wasser gelöst, die Lösung aufgekocht, filtrirt, und nach dem Erkalten zu 100 ccm verdünnt. 50 ccm dieser Lösung dienen direct zur Bestimmung der mit ausgefällten Maltose, die übrigen 50 ccm werden mit 0,5 ccm Salzsäure von 25 Proc. versetzt, drei Stunden lang im Wasserbad erwärmt, sodann mit Natronlauge neutralisirt, wieder auf 50 ccm gebracht und von Neuem zur Bestimmung mit Fehling'scher Kupferlösung verwendet. Die Differenz beider Bestimmungen (der Einfachheit wegen in Maltose ausgedrückt) ist auf Dextrin zu berechnen.

Zur Ermittlung des Fermentativvermögens könnte man mit einer wässerigen, 5procentigen Malzextractlösung in einer ähnlichen Weise verfahren, wie oben für Malz erörtert ist. Nach A. Cripps verfährt man in folgender Weise: Man vermischt 1 g zuvor bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrockneter Kartoffel- oder Arrowrootstärke mit 10 ccm kalten Wassers, setzt hierauf 100 ccm kochenden Wassers zu, kocht $^1/_2$ Stunde, lässt erkalten und füllt zu 100 ccm auf. 50 ccm dieser Stärkelösung werden alsdann in einem Kolben auf 55° C. erwärmt, mit 5 ccm einer Malzextractlösung 5 g : 50 ccm versetzt und diese Mischung alsdann weiter auf der Temperatur von 55° C. erhalten. Nach fünf Minuten, nöthigenfalls in weiteren Zwischenräumen von fünf zu fünf Minuten, werden 4 ccm obiger Mischung in ein Reagensglas gethan und mit 1 ccm Jodlösung (0,1 g Jod, 0,2 g Jodkalium, 100 g Wasser) auf Stärke geprüft. Ein gutes Malzextract soll unter diesen Bedingungen nach 10,

spätestens nach 15 Minuten keine Stärkereaction (Blaufärbung) mehr geben. Eine Bestimmung des Diastasegehalts, ausdrückbar in absoluten Werthen, ist zur Zeit noch nicht ausführbar.

Als Gummiferment bezeichnet Wiesner ein diastatisches Enzym, welches in den Gummiarten und in den in Gummi- und Schleimmetamorphose begriffenen Geweben vorkommt. Durch dieses Ferment erfolgt nach Wiesner in der lebenden Pflanze die Umwandlung der Cellulose in Gummi (Arabin, Bassorin) oder Pflanzenschleim. F. Reinitzer stellt dies jedoch in Abrede. Es unterscheidet sich von der Diastase dadurch, dass es Stärke im Wesentlichen nur in Dextrin, und nur in geringem Umfang in eine reducirende Zuckerart verwandelt.

Kocht man etwas Gummi arabicum mit etwas Orcin und concentrirter Salzsäure, so färbt sich diese Flüssigkeit, in Folge des Gummiferments (?), welches im Gummi arabicum enthalten ist, zunächst roth, dann violett und scheidet schliesslich einen tiefblau gefärbten, in Alkohol löslichen Niederschlag ab. Reine Diastase und reines Pepsin rufen unter diesen Bedingungen keine Färbung hervor. Wird ferner 0,01 g Gummi arabicum mit einigen Tropfen einer wässerigen Phloroglucinlösung von 4 Proc. und 2 ccm concentrirter Salzsäure gekocht, so nimmt die Flüssigkeit, in Folge des Gummiferments (?), rothe und violette Farbe an und scheidet dann einen dunkel gefärbten Niederschlag ab, der, in Alkohol vertheilt, violett gefärbt erscheint (Wiesner).

Als Laccase bezeichnet G. Bertrand ein der Diastase nahestehendes Ferment, welches in vielen Pflanzen, besonders aber dem Saft des Lackbaumes enthalten ist. Die Laccase scheidet sich aus, wenn der durch Einschnitte in die Stammrinde der zur Gattung Rhus gehörenden, im südöstlichen Asien vorkommenden Lackbäume gewonnene Saft mit Alkohol versetzt wird. Dieser Saft, welcher neben Laccase noch das in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche, ölige Laccol enthält, wird von den Chinesen und Japanesen zur Herstellung des prächtigen Firniss verwendet, mit welchem dieselben Möbel etc. überziehen. Die Laccase ist durch ein grosses Absorptionsvermögen für Sauerstoff und ein hierdurch bedingtes kräftiges Oxydationsvermögen ausgezeichnet.

Papaïn (*Papayotinum*, Papayin, Pflanzenpepsin) ist das pepsinartig wirkende Ferment des Saftes der grünen Früchte, der Blätter und des Schaftes von *Carica Papaya*, einer in Südamerika heimischen, in anderen tropischen Ländern cultivirten Papayacee. Der aus Einschnitten in den Schaft, die Blätter oder die grünen Früchte in reichlichem Maasse ausfliessende Saft theilt sich beim Stehen in eine wässerige Schicht und in eine fleischige Masse. In der wässerigen Flüssigkeit ist die Hauptmenge des Ferments enthalten; aus der fleischigen Masse wird durch Digeriren mit Wasser und Filtriren eine weitere Menge davon erhalten. Um dasselbe zu gewinnen, engt man die mit einander gemischten, filtrirten Flüssigkeiten bei sehr gelinder Wärme, am besten im Vacuum, auf ein kleines Volum ein und fügt dann ein vielfaches Volum Alkohol zu. Der entstandene Niederschlag wird alsdann abermals in wenig Wasser gelöst, die klare Lösung mit Alkohol von Neuem gefällt und der Niederschlag endlich im Vacuum oder bei 30 bis 35° C. getrocknet. Das auf diese Weise bereitete Papaïn bildet eine amorphe, weissliche, in Wasser leicht lösliche, schwach adstringirend schmeckende Masse.

Eine weitere Reinigung des Papaïns kann durch Dialyse, wobei das Papaïn im Wesentlichen im Dialysator verbleibt, oder derartig bewirkt werden, dass man die Lösung desselben vorsichtig mit Bleiessig versetzt, um beigemengtes Eiweiss zu entfernen, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Da sich

das gebildete Schwefelblei nur sehr schwer absetzt, so klärt man die Mischung, nach genügender Concentration im Vacuum, durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und fällt endlich das Ferment durch weiteren Zusatz von Alkohol. Das derartig gereinigte Papaïn löst sich schon in wenig Wasser zu einer gummiartigen Masse vollständig auf. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und trübt sich beim Erhitzen, ohne zu coaguliren. Salzsäure und Salpetersäure rufen Fällungen hervor, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Phosphorsäure und Essigsäure fällen nicht, wohl aber Metaphosphorsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Kupfersulfat, Gerbsäure, Pikrinsäure, Platinchlorid und Millon'sches Reagens. Bleiessig ruft nur eine Trübung hervor. 0,1 g des Ferments vermag in schwach alkalischer Lösung, selbst nach dem Trocknen bei 100° C., 5 g und mehr (nach Wurtz sogar 200 g) feuchtes Fibrin energisch zu lösen. Das Papaïn ist an Stelle von Pepsin zur arzneilichen Anwendung empfohlen worden.

Prüfung. 0,1 g Papaïn, in 100 g Wasser gelöst, vermöge bei 30 bis 40° C., nachdem die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht ist, 20 g frischen, zuvor schwach ausgepressten Blutfibrins innerhalb von vier Stunden zu lösen.

Als Invertin wird ein in der Hefe enthaltenes, in Wasser lösliches Ferment bezeichnet, welches die Fähigkeit besitzt, Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln. Dasselbe wird gewonnen, indem man lufttrockene, gepulverte Presshefe sechs Stunden lang auf 100 bis 105° C. erhitzt, die Masse alsdann mit Wasser auszieht und die klare Flüssigkeit mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Alkohol von 95 Proc. fällt. Das Invertin ist ein weisses Pulver, welches mit Wasser eine beim Schütteln schäumende, klare Lösung liefert. Mit Essigsäure und etwas Kochsalz gekocht, erleidet die Lösung keine Trübung, ebenso wenig durch Ferrocyankalium. Bleiessig ruft eine starke Fällung hervor.

Bromelin ist ein pepsinähnliches Ferment, welches in der Ananasfrucht und anderen Bromeliaceenfrüchten vorkommt. Zur Darstellung desselben wird filtrirter Ananassaft unter 45° C. eingedickt, dann dialysirt und das im Dialysator Verbleibende mit Kochsalz gefällt. Das ausgeschiedene Ferment wird hierauf wieder gelöst, die Lösung nochmals dialysirt und schliesslich unter 45° C. eingedunstet. Das Bromelin ist ein weissliches, in Wasser lösliches, schwach säuerlich schmeckendes Pulver, welches bei 45 bis 50° C. auf Eiweissstoffe peptonisirend wirkt.

VI. Toxalbumine.

Als „Toxalbumine" mögen im Nachstehenden eiweissartige Stoffe von starker physiologischer Wirksamkeit zusammengefasst werden, welche zum Theil im pflanzlichen und thierischen Organismus fertig gebildet vorkommen, zum Theil als Stoffwechselproducte pathogener Mikroorganismen anzusehen sind. Die chemische Kenntniss dieser im reinen Zustand kaum isolirten Toxalbumine ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte.

Abrin ist das Toxalbumin der Samen *Abrus precatorius*, der Jequiritisamen. Zu dessen Darstellung werden die von der Schale befreiten, zerkleinerten Samen mit Kochsalzlösung von 4 Proc. extrahirt, die filtrirte, im Vacuum concentrirte Lösung wird alsdann mit Essigsäure angesäuert und das Abrin durch Zusatz von Chlornatrium gefällt. Die ausgeschiedene Masse wird schliesslich durch Dialyse gereinigt (s. Ricin). Amorphes, gewöhnlich stark aschehaltiges, dem Ricin ähnliches, jedoch damit nicht identisches Pulver von stark giftigen Eigenschaften.

Ricin. Als „Ricin" bezeichnen Kobert und Stillmark den toxisch wirkenden, 2,8 bis 3 Proc. derselben betragenden Bestandtheil der Ricinussamen, von *Ricinus communis*. Das Ricin soll ein Eiweisskörper sein, der zur Gruppe der ungeformten Fermente gehört.

Zur Darstellung des Ricins werden enthülste, frische, zuvor stark ausgepresste Ricinussamen zerrieben und im Percolator mit Chlornatriumlösung von 10 Proc. erschöpft. Das filtrirte Percolat wird alsdann gleichzeitig mit Magnesiumsulfat und Natriumsulfat bei Zimmertemperatur gesättigt und hierauf kalt gestellt. Der gebildete weisse Niederschlag wird sodann von den ausgeschiedenen Salzen abgeschlämmt, gesammelt und unausgewaschen in einen Dialysatorschlauch aus Pergamentpapier gebracht. Letzterer wird zunächst drei Tage lang in gewöhnliches, hierauf drei Tage lang in destillirtes, oft zu wechselndes Wasser gehängt. Der Inhalt des Schlauches, welcher sich fest an die Wandungen ansetzt, ist mehrmals täglich abzukratzen, und falls sich die Poren des Schlauches verstopfen, in einen neuen Schlauch zu bringen. Die Temperatur ist so kühl zu halten, dass keine Fäulniss eintritt. Am Ende des Dialysationsprocesses trocknet man die restirende Masse über Schwefelsäure im Vacuum.

Das Ricin bildet zerrieben ein weisses, geruchloses, aschehaltiges, stark giftig wirkendes Pulver, welches sich leicht in Kochsalzlösung von 10 Proc. löst. Letztere Lösung giebt die Reactionen der Eiweisskörper.

Als Robin wird das in der Rinde von *Robinia Pseudacacia* enthaltene, stark giftige Toxalbumin bezeichnet.

Ueber die Toxalbumine, welche im Schlangengift und im Gifte der Spinnen enthalten sind, ist vorläufig wenig bekannt.

Thyrojodin scheint der wirksame Bestandtheil der Schilddrüse des Schafes (*Glandula thyreoïdea*) und der daraus dargestellten Präparate zu sein. Zur Darstellung desselben kocht man zerkleinerte Schilddrüsen mit Schwefelsäure von 10 Proc. bis zur Lösung, sammelt den nach dem Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit ausgeschiedenen braunen Niederschlag und kocht ihn wiederholt mit Alkohol von 85 Proc. aus. Aus dem Verdunstungsrückstand dieser alkoholischen Auszüge entfernt man das Fett durch Petroleumäther, löst das Ungelöste in Natronlauge von 1 Proc. und scheidet das Thyrojodin aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ab. Durch Wiederholung letzterer Operationen lässt sich das Thyrojodin noch weiter reinigen. Das Thyrojodin bildet ein braunes, amorphes, stark jodhaltiges (bis zu 9 Proc.) Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist. Von verdünnten Aetzalkalien wird es leicht gelöst. Es liefert keine Eiweissreactionen (E. Baumann).

Auch die Schilddrüse des Menschen, sowie die Schilddrüse des Schweines enthalten eine dem Thyrojodin ähnliche Verbindung. Die Thymusdrüse des Rindes enthält dagegen kein Jod.

Das Thyrojodin soll, vermischt mit Milchzucker, arzneiliche Verwendung finden. Nach S. Fränkel enthält die Schilddrüse ausser Thyrojodin noch Thyreoantitoxin, einen krystallisirbaren, jodfreien Körper. Das sogenannte Thyraden soll beide Stoffe enthalten.

Als Thyreoïdin wird ein Schilddrüsenpräparat bezeichnet, welches durch 24stündige Extraction der zerkleinerten Schilddrüse des Schafes mit der zweifachen Menge Glycerin und Fällen dieses Auszuges mit Alkohol gewonnen wird. Die hierdurch ausgeschiedene Masse wird gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, mit Milchzucker verrieben und bei etwa 30° C. getrocknet.

Nach Notkin sind in der Schilddrüse zwei physiologisch wirksame Eiweisskörper enthalten, das giftige Thyreoproteïd und das fermentartige (enzymatische) Thyreoïdin. Letzteres wird als ein in Wasser lösliches Product von E. Merck als *Thyreoïdinum depuratum* in den Handel gebracht. Ueber die Darstellungsweise dieses Präparats ist zur Zeit nichts bekannt. *Thyreoïdinum siccatum* besteht aus dem Pulver der bei mässiger Wärme getrockneten Schilddrüse des Schafes.

Ob die verschiedenen anderen thierischen Organe, welche jetzt als solche, im gepulverten Zustand, oder in Gestalt von Extracten arzneiliche Verwendung finden sollen, ebenfalls physiologisch wirksame Eiweissstoffe enthalten, ist nicht bekannt. Zu diesen isopathischen Präparaten zählt das Cardin, das Extract des Herzfleisches des Rindes; das Sequardin, das Spermin (s. S. 671) enthaltende Extract aus Stierhoden; das getrocknete Kalbsgehirn, *Cerebrum exsiccatum*; die getrockneten Nebennieren, *Glandulae suprarenales*; der getrocknete Hirnanhang des Rindes, *Hypophysis cerebri*; das getrocknete Ovarium von Kühen, *Ovariinum siccatum*; die getrocknete Vorsteherdrüse des Stieres, *Prostrata siccata*; die getrockneten Schaf- und Schweinsnieren, *Renes siccati*; die getrocknete Thymusdrüse des Kalbes oder des Schafes, *Thymus siccatus* etc.

Tuberculin. Das ursprüngliche, von Koch zur Bekämpfung der Tuberculose empfohlene Tuberculin bestand aus einer mit 40 bis 50 Proc. Glycerin versetzten Reincultur der Tuberkelbacillen, aus welcher letztere, nach ihrer Abtödtung durch Erhitzen auf 70 bis 100° C., unter Anwendung von Thonfiltern, möglichst entfernt waren. Eine derartige Flüssigkeit enthielt als wirksames Princip das Stoffwechselproduct der Tuberkelbacillen, ein Toxalbumin von grosser Giftigkeit, neben Mineralsalzen, Farbstoffen und Extractivstoffen, welche dem Nährboden der Bacillen entstammten. Das Tuberculin unterscheidet sich von den eigentlichen Toxalbuminen durch seine Beständigkeit bei höheren Temperaturen. In seinen Reactionen stellt es sich den Eiweisskörpern zur Seite. Um obiges Tuberculin weiter zu reinigen, fällte Koch dessen Lösung mit absolutem Alkohol, wusch den gebildeten Niederschlag wiederholt mit Alkohol von 60 Proc., dem schliesslich eine geringe Menge Kochsalzlösung zugefügt wurde. Durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure resultirte hierbei ein hellgraues, in Wasser und in verdünntem Alkohol lösliches Pulver: gereinigtes Tuberculin.

Eine andere Reinigungsmethode des Tuberculins wandte Klebs insofern an, als er die in dem Rohtuberculin enthaltenen alkaloidartigen Stoffe durch Platinchlorid oder andere Agentien abschied. Hierbei wird das Tuberculin zwar mit ausgefällt, jedoch kann es diesen Niederschlägen durch Wasser wieder entzogen und aus letzteren Lösungen dann durch Alkohol von Neuem abgeschieden werden: Tuberculoidin. Auch durch Dialyse ist versucht worden, die in dem Rohtuberculin enthaltenen Fremdkörper zu entfernen: Tuberculinsäure, Tuberculinose.

Antidiphtherin-Klebs ist das Stoffwechselproduct der Diphtheriebacillen. Seine Darstellung basirt im Allgemeinen auf demselben Princip, wie die des Tuberculins. In flüssigem Nährmedium gezüchtet, setzen sich die Reinculturen der Diphtheriebacillen nach einiger Zeit in Gestalt von zusammenhängenden Flocken zu Boden. Sie werden dann gesammelt, mit Glycerin von 20 Proc. extrahirt und durch Zusatz von etwas Orthokresol getödtet. Das Antidiphtherin dient zum Aufpinseln auf die erkrankten Stellen des Gaumens und des Rachens.

Als Malleïn wird ein aus Reinculturen des *Bacillus mallei* (Rotzbacillus) bereitetes Präparat bezeichnet, welches als diagnostisches Mittel zur Fest-

stellung der Rotzkrankheit der Pferde dient. Dasselbe wird aus Reinculturen in einer ähnlichen Weise gewonnen, wie das Tuberculin.

Diphtherieheilserum, Diphtherie-Antitoxin-Behring. Zur Herstellung dieses Präparats werden junge, gesunde Pferde im Laufe von vier bis sechs Monaten durch Einspritzung von successive gesteigerten Dosen von Diphtheriegiftlösung (filtrirter, sterilisirter, alter Bouillonculturen des Diphtheriebacillus) gegen das Diphtherietoxin zunächst immun gemacht. Durch diese Behandlungsweise findet eine stetige Anreicherung an Diphtherieantitoxin in dem Blute dieser Thiere statt. Ist der gewünschte Antitoxingehalt des Blutes erreicht, so werden der Vena jugularis 1 bis 3 Liter Blut durch Canülen entnommen, letzteres in sterilisirten Maasscylindern aufgefangen und sofort 12 bis 14 Stunden lang auf 0^0 abgekühlt. Das hierdurch abgeschiedene klare Blutserum, welches das Diphtherie-Antitoxin enthält, wird alsdann abgegossen, hierauf mit 0,5 Proc. Phenol oder Orthokresol versetzt, auf Antitoxinwerth und Sterilität durch Thierversuche geprüft und schliesslich in kleine Flaschen abgefüllt. Eine weitere Entnahme von Blut findet dann nach je etwa acht Tagen noch zwei- bis dreimal, ohne erneute Einspritzung von Diphtherietoxin, statt. Hierauf muss dann, zur Erzeugung neuer Mengen von Diphtherieantitoxin, wieder eine mehrwöchentliche Einspritzung von Diphtherietoxinlösung bei den betreffenden Pferden stattfinden.

Als Maassstab für die Immunisirungseinheiten des Diphtherieheilserums dient eine durch Bouilloncultur gewonnene Diphtherietoxinlösung, von der 0,2 ccm ein Meerschweinchen von 0,5 kg Gewicht zu tödten vermögen. Von diesem Normalgifte wird 1 ccm durch 0,1 ccm des Normal-Diphtherieheilserums unschädlich gemacht. Ein Diphtherieheilserum, von dem 1 ccm ausreicht, um 200 ccm Normal-Diphtherietoxinlösung zu paralysiren, würde somit 200 Antitoxin-Normaleinheiten oder Immunisirungseinheiten im Cubikcentimeter enthalten, würde somit 200 fach normal sein. Die Wirksamkeit und die Concentration des käuflichen Diphtherieheilserums ist nur durch Thierversuche zu constatiren.

Tetanus-Antitoxin ist ein gegen Starrkrampf empfohlenes Heilserum, dessen Bereitung auf ähnlichem Princip beruht, wie die des Diphtherieheilserums. Aehnliches gilt von dem Krebsheilserum von Emmerich und Scholl. Dagegen ist das Cancroïn-Adamkiewicz, welches ebenfalls zur Beseitigung von Carcinomen empfohlen ist, kein directes Bacterienproduct, sondern eine wässerige Lösung von Neurin (siehe S. 670), die etwas Phenol und Citronensäure enthält.

Pepsin.

Pepsinum.

Das Pepsin ist besonders in dem von den Labdrüsen des Magens secernirten sauren Magensafte enthalten. Dasselbe besitzt die Fähigkeit, unter Mitwirkung von Säuren (besonders von Salzsäure), alle Eiweisskörper zu lösen und in Peptone (s. unten) umzuwandeln, sowie auch den Leim und die leimgebenden Gewebe der Nahrungsmittel in verdauliche, diffundirbare Producte überzuführen. Diese Umwandlungen finden am schnellsten bei einer Temperatur von 35 bis 40^0 C. statt. Wegen dieser die Verdauung befördernden Eigenschaft findet das Pepsin in grösserer oder geringerer Reinheit eine arzneiliche Anwendung. Seine Darstellung geschieht meist in chemischen Fabriken, und zwar nach Verfahren, welche nach Möglichkeit von den betreffenden Fabrikanten geheim gehalten werden.

Um das Pepsin aus der Magenschleimhaut in einer zum arzneilichen Gebrauche genügenden Reinheit zu isoliren, wende man einen Schweinemagen oder den Labmagen des Rindes um, wasche denselben nach Entfernung der Speisereste mit kaltem Wasser und schabe die Schleimhaut mit einem stumpfen Messer vollständig ab. Nach sorgfältiger Zerkleinerung extrahire man dieselbe mit etwa der vierfachen Menge Wasser, dem 5 Proc. Alkohol zugesetzt sind, filtrire die Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen von der häufig umgeschüttelten Masse ab, presse den Rückstand aus und verdunste die klaren Auszüge auf flachen Tellern im Vacuum oder bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur. Das auf diese Weise dargestellte Pepsin bildet eine hellbraune, amorphe, hygroskopische Masse von eigenthümlichem Brotrindengeruch, welche sich leicht in Wasser zu einer klaren, bei Gegenwart von Salzsäure energisch verdauend wirkenden Flüssigkeit löst. Aus der wässerigen Lösung wird das Pepsin durch Sättigung derselben mit Chlornatrium, sowie durch Zusatz von starkem Alkohol abgeschieden. Sammelt man das durch Chlornatrium abgeschiedene Pepsin auf einem leinenen Colatorium, presst es sanft aus, löst es von Neuem in Wasser und unterwirft dann die filtrirte Lösung der Dialyse, so verbleibt in dem Dialysator (das Pepsin diffundirt nicht durch die Membran) die Lösung eines wesentlich reineren Pepsins, welche beim Verdunsten bei 40° C. ein haltbareres, nur sehr wenig hygroskopisches Präparat liefert.

Das Pepsin kann der abgeschabten Magenschleimhaut auch durch mehrtägige Digestion mit reinem Glycerin entzogen werden. Aus dieser Lösung wird es durch Eingiessen derselben in Alkohol wieder abgeschieden und kann durch Wiederholung dieser Operation weiter gereinigt werden.

Die Pepsine des Handels bestehen nicht aus dem vorsichtig eingetrockneten, genügend gereinigten Verdauungssafte: *Pepsinum absolutum* —, sondern gewöhnlich aus Gemischen von letzterem Producte mit Milchzucker, Dextrin, Stärke etc. in sehr wechselnden Mengenverhältnissen.

Das reine, säurefreie Pepsin besitzt nicht die Fähigkeit, coagulirtes Eiweiss zu lösen und in Peptone überzuführen (passives Pepsin), es erlangt seine verdauende Kraft erst auf Zusatz einer freien Säure (actives Pepsin). Besonders wirksam erscheint es bei Gegenwart von Salzsäure, welche sich neben demselben im freien Zustand im natürlichen Magensafte findet. Indessen sind auch die meisten anderen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Milchsäure bei genügender Verdünnung im Stande, im Verein mit Pepsin coagulirtes Eiweiss in Pepton überzuführen. Ein zu starker Säuregehalt, sowie das Vorhandensein zu reichlicher Mengen der durch die Verdauung erzeugten Peptone wirken hemmend auf die verdauende Kraft des Pepsins ein. Ist die Verdünnung der freien Säure eine normale (bei Salzsäure 0,2 Proc.) und werden die gebildeten Peptone durch Diffusion entfernt, so vermag eine sehr geringe Menge Pepsin die Verdauung eines sehr grossen Quantums von Eiweissstoffen bei 35 bis 40° C. innerhalb einer verhältnissmässig kurzen Zeit zu vollenden, vorausgesetzt, dass die freie Säure, welche bei der Peptonisirung gebunden wird, immer auf dem normalen Gehalt durch erneuten Zusatz erhalten bleibt. Beim Kochen wird die Lösung des Pepsins nicht getrübt, sie verliert aber ihre verdauende Kraft. Auch durch längere Aufbewahrung unter Alkohol, sowie in Berührung mit stärkeren Säuren oder mit Alkalien verliert das Pepsin seine Wirksamkeit. Die Pepsinwirkung wird ferner verhindert durch die Gegenwart von Alkohol, von Aetzalkalien, Metallsalzen etc. Durch Platinchlorid, Chlornatrium, neutrales und basisches Bleiacetat wird das Pepsin gefällt. Wahrscheinlich nur mechanisch wird es niedergeschlagen, wenn aus seinen Lösungen Calciumphosphat oder Cholesterin

gefällt wird. Die Reactionen der Eiweisskörper scheinen dem reinen Pepsin zu fehlen. Fäulniss scheint nur von geringem Einfluss auf das Pepsin zu sein.

Der Werth der im Handel befindlichen Pepsine bemisst sich nach ihrer verdauenden, bezüglich eiweisslösenden Wirkung, welche dieselben bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure auszuüben im Stande sind. Das käufliche Pepsin sei ein feines, fast weisses, nicht hygroskopisches Pulver von schwach brotartigem Geruch und süsslichem, hinterher etwas bitterlichem Geschmack, welches sich in der 20fachen Menge Salzsäure von 0,2 Proc. löst. Die guten Handelssorten des Pepsins lösen sich in 50 Thln. Wasser von 25° C. leicht und mit nur sehr geringer Trübung auf, so dass durch eine 1 cm dicke Schicht der umgeschüttelten Flüssigkeit fett gedruckte Schrift (z. B. die Ueberschriften der Pharmakopöeartikel) deutlich lesbar ist. Fügt man dieser neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagirenden Lösung noch zwei Tropfen Salzsäure zu, so tritt sofort derartige Klärung ein, dass man die erwähnten Schriftzüge noch durch eine 10 cm dicke Flüssigkeitsschicht deutlich lesen kann. Um die verdauende Kraft zu bemessen, löse man 0,1 g Pepsin in 100 ccm Salzsäure von 0,2 Proc. (officinelle Salzsäure, die etwa 1 : 100 verdünnt ist), füge dieser auf 40° C. erwärmten Lösung 10 g coagulirten Eiweisses, welches durch ein Sieb, das auf ein Quadratcentimeter zehn Maschen der Länge und Breite nach enthält, zu grobem Pulver zerrieben ist, zu und lasse unter wiederholtem Umschütteln eine Stunde lang bei 40° C. stehen. Es löse sich hierbei alles Eiweiss, bis auf wenige, weissgelbliche Häutchen auf. Zur Gewinnung des coagulirten Eiweisses lege man ein Hühnerei in kochendes Wasser, erhalte dann das Wasser zehn Minuten im Kochen, bringe hierauf das Ei sofort in kaltes Wasser, trenne das coagulirte Eiweiss von der äusseren Haut und dem Eidotter und reibe es durch ein Sieb (siehe oben). Um die Menge trocknen Eiweisses zu ermitteln, welche hierbei gelöst ist, sammle man das Ungelöste nach einstündiger Digestion auf einem gewogenen Filter, wasche es mit Wasser aus, trockne es dann sofort bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und wäge es. Gleichzeitig wird von 10 g des zerriebenen, zu dem Versuche verwendeten Eiweisses ebenfalls durch Austrocknen bei 100° C. die Trockensubstanz bestimmt. Das in Lösung gegangene Eiweiss ergiebt sich dann aus der Differenz dieser beiden Trockensubstanzbestimmungen. Ein Pepsin, von dem 0,1 g 10 g coagulirten Eiweisses unter obigen Bedingungen lösen, wird häufig als ein 100procentiges bezeichnet. Es giebt jedoch Handelspepsine, von denen 0,1 g 100 und mehr Theile coagulirten Eiweisses, bei Gegenwart einer entsprechenden Menge 0,2procentiger Salzsäure, zu lösen vermögen.

In ähnlicher Weise ist auch der nach der *Pharm. germ. Ed. III* 2,4 : 100 bereitete Pepsinwein zu prüfen. Derselbe wird bereitet, indem man 24 Thle. Pepsin obiger Qualität mit 20 Thln. Wasser und 20 Thln. Glycerin zu einem dünnen Brei verreibt, diesem 3 Thle. Salzsäure von 25 Proc. zusetzt und die Mischung 24 Stunden, unter wiederholtem Umschütteln stehen lässt. Hierauf fügt man 92 Thle. weissen Syrup, 2 Thle. Pommeranzentinctur und 839 Thle. Xereswein zu, lässt absetzen und filtrirt.

Das aus dem Magen des Strausses dargestellte Strauss-Pepsin, sowie das aus dem Kropf der Hühner bereitete Ingluvin sind dem gewöhnlichen Pepsin sehr ähnlich.

Pankreatin (Trypsin) ist das wichtigste Ferment der Bauchspeicheldrüse, welche gleichzeitig die Fähigkeit besitzt, Eiweisskörper zu lösen und zu peptonisiren, Stärke in Maltose, Isomaltose und Dextrin zu verwandeln und Fette in Glycerin und Fettsäuren zu spalten. Das Pankreassecret ist daher

kein einheitliches Ferment, sondern setzt sich zusammen 1. aus dem eigentlichen Pankreatin (Myopsin oder Trypsin), einem peptonisirenden Ferment, 2. aus Amylopsin (Pankreasdiastase), einem saccharificirenden Ferment, und aus Steapsin, einem die Fette zerlegenden Ferment. Die Wirksamkeit des Pankreassafts der verschiedenen Thiere ist nach den verschiedenen Richtungen hin eine sehr verschiedene. Am gleichartigsten scheint der Schweinepankreas zu wirken. Zur Gewinnung des normalen Bauchspeichels bedient man sich der Anlegung von Fisteln, aus welchen direct oder durch eingelegte Canülen das Secret aufgesammelt wird. Das normale Bauchspeicheldrüsensecret ist klar, farblos, geruchlos, von syrupartiger Consistenz und schwach alkalischer Reaction. Es erstarrt beim Stehen gallertartig; beim Erhitzen coagulirt es. Starke Mineralsäuren bewirken ebenfalls Coagulation, während Essigsäure, Milchsäure, sehr verdünnte Salzsäure und Aetzalkalien keine Fällung hervorrufen. Durch Alkohol entsteht ein Niederschlag.

Zur Darstellung des Pankreatins zerkleinert und zerreibt man den Pankreas eines frisch geschlachteten Thiers (am besten Schweins), nachdem das anhaftende Fett und die umgebenden Häute möglichst entfernt sind, versetzt die breiige Masse mit Wasser, presst sie aus und versetzt die colirte Flüssigkeit mit Alkohol. Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit Dextrin oder Milchzucker vermischt und getrocknet. Auch durch Verdunsten des wässerigen Pankreasauszugs auf flachen Gefässen, bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur, am geeignetsten im Vacuum, kann das Pankreatin gewonnen werden. In letzterem Fall bleibt das Pankreatin als eine gelbliche, eigenthümlich fleischartig riechende Masse zurück, welche grösstentheils in Wasser löslich ist.

Reiner wird das Pankreatin nach Kühne erhalten, wenn man obige Alkoholfällung in Wasser von 0° auflöst, nach dem Filtriren abermals mit absolutem Alkohol fällt und den Niederschlag von Neuem in Wasser löst. Durch Zusatz von 1 Proc. Essigsäure scheidet sich aus letzterer Lösung ein Eiweisskörper: Leukoid, aus. Das Filtrat hiervon, abermals mit Alkohol gefällt, liefert noch ein unreines Pankreatin, welches nur durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol, schliesslich durch Dialyse und Fällung der im Dialysator verbleibenden wässerigen Lösung mit Alkohol vollständig gereinigt werden kann. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung des derartig gereinigten Pankreatins im Vacuum oder unter + 40° C. resultirt eine blass strohgelbe, durchsichtige, elastische Masse, welche leicht löslich in Wasser, jedoch unlöslich in Glycerin ist. Das weniger reine Pankreatin ist in Glycerin löslich. Durch Aufkochen der wässerigen Lösung wird das Pankreatin zersetzt. Die wässerige Lösung dieses Pankreatins verdaut Fibrinflocken fast momentan, unter Bildung von Albumosen, Pepton, Leucin, Tyrosin und anderen Körpern.

Die *Massa Pancreatica Engesser* besteht aus gepulverter Pankreasdrüse, das *Pancreatinum glycerinatum* aus einem Glycerinauszug derselben.

Der Werth der im Handel befindlichen Pankreaspräparate bemisst sich nach ihrer fermentirenden Kraft. 0,1 g guten Pankreatins, gelöst in 50 g Wasser, sollen bei 40° C. 10 g coagulirtes, durch ein 1 mm weites Sieb zerriebenes Eiweiss innerhalb von sechs Stunden nahezu lösen und einen aus 30 g Stärke und 500 g Wasser bereiteten Kleister bei 40° C. innerhalb 15 bis 20 Minuten vollständig verflüssigen und in eine leicht filtrirbare, glycosereiche Flüssigkeit verwandeln. Obige Mischungen sind durch zeitweiligen Zusatz von etwas Natriumbicarbonatlösung stets neutral zu halten.

Als Ptyalin bezeichnet man das Ferment des Speichels, welches die Fähigkeit besitzt, Stärke in Maltose, sowie etwas Isomaltose und Dextrin zu

verwandeln. Man erhält es, wenn man frischen gemischten Speichel mit Phosphorsäure stark ansäuert, die Mischung mit Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und den aus Calciumphosphat, den mechanisch niedergerissenen Eiweisskörpern und dem Ptyalin bestehenden Niederschlag mit Wasser auszieht. Aus dieser wässerigen Lösung scheidet Alkohol das Ptyalin in zarten, weissen Flocken ab.

Das Labferment, Chymosin, wird von der gesunden Magenschleimhaut des Menschen, des Kalbes, des Schafes und wahrscheinlich auch anderer Säugethiere, neben Pepsin, secernirt. Zum Theil scheint es hierbei erst durch Einwirkung von Säure aus einem besonderen Zymogen (Fermentbildner) zu entstehen. Das Labferment, dessen Kenntniss eine sehr lückenhafte ist, wird gewöhnlich durch Extraction des zerkleinerten Kälbermagens gewonnen. Durch Erhitzen dieser Lösung, besonders bei Gegenwart von etwas Säure, wird das Ferment zerstört. Im reinen Zustand soll es nicht die Reactionen der Eiweisskörper liefern. Ueber die Wirkungsweise des Labferments s. S. 1632.

Labessenz, *Liquor seriparus*. Zur Darstellung der Labessenz eignen sich nach Soxhlet nur Labmagen von Saugkälbern, die zur Vermeidung von Gallertbildung im aufgeblasenen Zustand zuvor möglichst rasch an der Luft getrocknet sind. Von diesen, wenn möglich drei Monate lang aufbewahrten Magen wird der faltenlose Theil (das sich verjüngende Ende desselben) von der eingeschnürten Stelle an als fermentarm beseitigt. 100 g der zerkleinerten, getrockneten Labmagen werden dann mit einer Lösung von 50 g Kochsalz und 40 g Borsäure in 1000 g Wasser, unter zeitweiligem Umschütteln, fünf Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt, die Flüssigkeit hierauf noch mit 50 g Kochsalz versetzt und nach dem Absetzen filtrirt. Es resultirt hierbei eine Flüssigkeit, von der anfänglich 1 ccm (nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser) 18000 ccm Milch von 35° C. innerhalb von 40 Minuten coagulirt. Nach Verlauf von zwei Monaten findet unter diesen Bedingungen nur noch eine Coagulation von 10000 ccm Milch in 40 Minuten oder von 1000 ccm Milch in fünf Minuten statt.

Peptone.

Peptone werden die wasserlöslichen Producte genannt, in welche sämmtliche Eiweisskörper durch die Einwirkung des Magensafts, der salzsäurehaltigen Lösung des Pepsins, des Pankreatins, des Papaïns und vielleicht noch anderer Fermente bei 35 bis 40° C. übergeführt werden. Allem Anschein nach liefern die verschiedenen Eiweisskörper auch verschiedene, wenn auch in ihren wesentlichsten Eigenschaften übereinstimmende Peptone, wobei jedoch nicht ausser Acht zu lassen ist, dass auch die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines und desselben Peptons mehr oder minder verändert werden kann, je nachdem das betreffende Ferment längere oder kürzere Zeit darauf einwirkt. Der Bildung der Peptone aus Eiweissstoffen scheint die Bildung von Acidalbuminen oder Syntoninen (s. S. 1634) vorauszugehen, die dann ihrerseits durch Aufnahme von Wasser, durch Hydratation, allmälig in Peptone verwandelt werden. Als Zwischenglied zwischen den Eiweissstoffen und den Peptonen ist das Propepton oder die Hemialbumose (s. S. 1631) zu betrachten. Peptone können auch bei der hydrolytischen Zersetzung der Eiweisskörper durch Säuren und Alkalien, sowie bei der Fäulniss derselben gebildet werden. In ihrer Zusammensetzung weichen die Peptone von der des Eiweissstoffs, aus welchem sie gebildet wurden, insofern ab, als sie weniger Kohlenstoff (47 bis 49 Proc.) enthalten. Sie scheinen die geeignete Form zu sein, in welcher die an und

für sich undiffundirbaren Eiweissstoffe in Folge des Verdauungsprocesses in die circulirenden Säfte des menschlichen oder thierischen Organismus gelangen, um dort unmittelbar wieder in eigentliche Eiweisskörper zurückverwandelt zu werden. Die Rückverwandlung von Pepton in Eiweiss wird auch durch wasserentziehende Agentien bewirkt. Es ist jedoch unentschieden, ob das aus einem bestimmten Eiweissstoff, z. B. aus dem Albumin oder aus Fibrin entstehende Pepton ein chemisches Individuum oder ein Gemisch mehrerer Verbindungen ist.

Die verschiedenen, nach ihrer Abstammung und nach Art des Ferments als Albumin-, Fibrin-, Caseïn-, Fleischpepton und Pepsin-, Pankreas-, Papaïnpepton unterschiedenen Peptone stimmen darin überein, dass sie in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht löslich sind und beim Verdunsten ihrer Lösungen als amorphe, hornartige, hygroskopische Masse zurückbleiben. In Alkohol und in Aether sind sie unlöslich. Aus neutraler wässeriger Lösung werden daher die Peptone durch starken Alkohol in Gestalt von zusammenfliessenden Flocken gefällt, welche jedoch auch nach langer Aufbewahrung unter Alkohol ihre Löslichkeit in Wasser nicht verlieren. Die wässerigen Lösungen diffundiren im Gegensatz zu den Eiweisskörpern leicht durch thierische, schwer durch pflanzliche Membran. Die Peptonlösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, jedoch ist die Ablenkung für Peptone verschiedenen Ursprungs eine verschieden starke. Durch Kochen werden die Peptonlösungen nicht coagulirt; durch mehrstündiges Erhitzen von trocknem Eiweisspepton wird eine Substanz gebildet, welche die Reactionen der Hemialbumose giebt. Durch Ammoniumsulfat und durch die Neutralsalze der Alkalimetalle werden die Peptone aus ihren Lösungen nicht gefällt, ebensowenig rufen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Fällung hervor. Auch Essigsäure und Ferrocyankalium bewirkt keinen Niederschlag. Metaphosphorsäure, Phosphowolframsäure, Phosphomolybdänsäure (bei Gegenwart von freien Säuren), Gerbsäure, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydnitrat, Quecksilberjodid-Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Silbernitrat und wenig Ammoniak, Bleiacetat und Ammoniak rufen in Peptonlösung Fällungen hervor. Mit Eisenoxydsalzen geben sie in verdünnteren Lösungen keinen Niederschlag; Bleiessig veranlasst eine Trübung oder Fällung. Fügt man zu einer Peptonlösung zunächst Natronlauge und dann tropfenweise unter Umschütteln Kupfersulfatlösung von 2 Proc. zu, so nimmt die Mischung, ähnlich wie bei den Eiweissstoffen (s. S. 1621), zunächst eine rosa, dann eine violette Farbe an: Biuret-, Alkophyrreaction —. Diese Reaction ist ähnlich der eigentlichen Biuretreaction (vergl. S. 734), jedoch nicht damit identisch.

Nach Schützenberger und nach Kühne liefert das Eiweiss, wenn es der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren oder von Enzymen ausgesetzt wird, zwei Hauptgruppen von neuen Eiweissstoffen, die Antigruppe und die Hemigruppe, von denen sich die erstere durch grössere Widerstandsfähigkeit auszeichnet, als die letztere. Dem entsprechend nimmt Kühne auch zwei Hauptgruppen von Albumosen, Antialbumosen und Hemialbumosen und zwei Hauptgruppen von Peptonen, Antipeptone und Hemipeptone an. Bei der Pepsinverdauung entsteht nach Kühne, ausser verschiedenen Albumosen, ein Gemenge von Anti- und Hemipepton: Amphopepton genannt, bei der Verdauung mit Pankreatin dagegen soll das Hemipepton in Leucin, Tyrosin etc. weiter gespalten werden, während das Antipepton unverändert bleibt. Bei genügend langer Pankreasverdauung soll somit nur ein Pepton, das Antipepton, resultiren.

Das Amphopepton und das Antipepton zeigen beide die obigen Reactionen. Amphopepton liefert jedoch bei der weiteren Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure Tyrosin, Antipepton dagegen nicht. Amphopepton liefert mit Millon'schem Reagens schon in der Kälte eine schöne Rothfärbung, wogegen Antipepton hierdurch nur schmutzig gelb bis röthlich gefärbt wird.

Für den Nachweis der Peptone im Harn ist es erforderlich, dass derselbe frei von Eiweiss (vergl. S. 1628) und von grösseren Mengen von Mucin ist (durch Essigsäure nicht getrübt wird, s. S. 765 und 1628). Zur Entfernung des Eiweisses (und gleichzeitig auch des Mucins) versetzt man 500 ccm des zu prüfenden Harns in einer geräumigen Porcellanschale mit so viel einer Lösung von Natriumacetat und concentrirter Eisenchloridlösung, dass die Flüssigkeit eine dunkelblutrothe Farbe annimmt, fügt hierauf so viel Natronlauge zu, dass nur noch eine sehr schwach saure Reaction verbleibt, kocht dann auf und filtrirt. Das Filtrat darf, mit Essigsäure und Ferrocyankalium versetzt, weder eine weissliche Trübung, noch eine blaue Färbung geben.

Ist der zu prüfende Harn nur mucinhaltig, so versetze man ihn mit so viel Bleiessig, dass ein dichter, flockiger Niederschlag entsteht, und filtrire alsdann.

Um sich überhaupt von der Anwesenheit von Peptonen zu überzeugen, versetze man eine Probe des eiweiss- und mucinfreien Harns mit $^1/_5$ Vol. Essigsäure und dann mit Phosphowolframsäurelösung (s. unten), die mit Essigsäure angesäuert ist. Bleibt die Lösung auch nach längerem Stehen völlig klar, so ist der Harn peptonfrei; tritt dagegen sofort oder nach 10 Minuten eine milchige Trübung ein, so kann der Harn Pepton enthalten. In letzterem Fall versetzt man den eiweiss- und mucinfreien Harn (etwa 500 ccm) mit $^1/_{10}$ Vol. concentrirter Salzsäure, fügt alsdann so viel von einer sauren Lösung von Phosphowolframsäure*) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und filtrirt sofort die entstandene Fällung ab. Der Niederschlag wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure (von 3 bis 5 Proc. H^2SO^4) ausgewaschen, noch feucht mit überschüssigem, festem Barythydrat innig verrieben, mit wenig Wasser bei gelinder Wärme digerirt, bis die anfängliche Grünfärbung in ein reines Gelb übergegangen ist, und die Mischung schliesslich filtrirt. Das Filtrat dient alsdann zur Anstellung der Alkophyrreaction (s. oben). Zu diesem Zweck kann man entweder den überschüssigen Baryt erst mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses ausfällen, das Filtrat einengen und dann mit Natronlauge und Kupfersulfatlösung prüfen (vergl. oben), oder, was kürzer ist, man fügt zu dem barythaltigen Filtrat direct einige Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung, filtrirt nach dem Umschütteln und betrachtet das Filtrat in 4 bis 5 cm dicker Schicht. Rosenrothe oder violette Färbung zeigt die Gegenwart von Pepton an. Auch durch Millon'sches Reagens lässt sich in dem eiweiss- und mucinfreien Filtrat das Pepton nachweisen.

Nach Salkowski lässt sich das Pepton im Harn auch in folgender Weise nachweisen: 50 ccm Harn werden, nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure von 25 Proc., mit Phosphowolframsäure ausgefällt und die Mischung erhitzt, bis

---

*) Die Phosphowolframsäurelösung wird bereitet, indem man zu einer kochenden, wässerigen Lösung von käuflichem, wolframsaurem Natrium Phosphorsäure bis zum Auftreten der sauren Reaction setzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Essigsäure, bezüglich Salzsäure stark sauer macht und nach 24 stündigem Stehen filtrirt (A). Auch durch Lösen von 200 g wolframsauren Natriums und 120 g phosphorsauren Natriums in 1000 ccm Wasser und Versetzen dieser Lösung mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure kann die Phosphowolframsäurelösung bereitet werden (B).

sich der Niederschlag in eine harzartige Masse verwandelt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf möglichst vollständig abgegossen, die Harzmasse zweimal mit Wasser abgewaschen und dann in 8 ccm Wasser, unter Zusatz von 0,5 ccm Natronlauge von 1,16 specif. Gewicht gelöst. Die erhaltene, blau gefärbte Lösung wird hierauf auf dem Drahtnetz erwärmt, bis sie schmutzig graugelb oder gelb geworden ist, nach dem Erkalten filtrirt und tropfenweise mit Kupfersulfatlösung von 2 Proc. versetzt: Alkophyrreaction —. Eiweiss oder viel Schleim enthaltende Harne müssen vor der Prüfung davon, wie oben angegeben, befreit werden.

Das aus Fleisch, Eiweiss, Caseïn und Fibrin bereitete Pepton findet wegen seiner leichten Verdaulichkeit als Nahrungsmittel für Kranke, sowie zu Klystiren Verwendung. Die käuflichen Peptone, welche gewöhnlich durch Pepsinverdauung der betreffenden Eiweisskörper dargestellt sind, enthalten Hemialbumosen und Amphopepton meist in sehr wechselnden Mengenverhältnissen. Einige Handelspeptone werden auch durch Verdauung von Fleisch mit Pankreatin oder mit Papayotin, sowie durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Fleisch, dem eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt ist, dargestellt.

Peptonum carneum. Um Pepton aus Fleisch darzustellen, verwandle man 1000 Thle. fett- und knochenfreien Muskelfleischs (vom Rind) durch Zerhacken in eine möglichst feine, gleichartige Masse, füge 2000 Thle. Wasser, 30 Thle. Salzsäure von 25 Proc. und 5 Thle. officinellen Pepsins zu, und überlasse die Mischung bei 35 bis 40° C. so lange sich selbst (zwei bis drei Tage), bis die Muskelfaser gelöst ist. Die colirte Flüssigkeit wird hierauf genau mit Natriumcarbonatlösung neutralisirt, eine kurze Zeit auf 100° C. erhitzt, nach dem Absetzen abermals colirt oder nach Zusatz von etwas Alkohol filtrirt und die klare Flüssigkeit bei mässiger Wärme bis zum Syrup eingeengt.

Das im Handel befindliche Sander'sche Pepton soll in ähnlicher Weise aus Ochsenfleisch, durch künstliche Verdauung mittelst Ochsenpankreas, dargestellt werden. Ueber die Darstellungsweise des Koch'schen und Kämmerer'schen Fleischpeptons ist nichts Näheres bekannt.

Peptonum carnatum, Fibrinpepton mit Fleischextract. Zur Darstellung von Fibrinpepton bringe man 100 Thle. frischen, gewaschenen Blutfibrins mit 500 Thln. Wasser, 10 Thln. Salzsäure von 25 Proc. und 0,5 Thln. officinellen Pepsins zusammen, überlasse die Mischung bei 35 bis 40° C. unter öfterem Umrühren so lange sich selbst, bis alles Fibrin gelöst ist, und behandle alsdann die resultirende Flüssigkeit, wie unter *Peptonum carneum* erörtert ist. Dem auf diese Weise gewonnenen, zur Syrupconsistenz eingedampften Pepton wird gewöhnlich ein Zusatz von 5 Proc. Fleischextract gemacht. In ähnlicher Weise kann auch aus gekochtem und genügend zerkleinertem Hühnereiweiss ein Eiweisspepton, *Albumen peptonatum*, bereitet werden.

Als Somatose wird von F. Bayer & Comp. in Elberfeld ein aus Fleisch hergestelltes, im Wesentlichen aus Hemialbumosen bestehendes Präparat in den Handel gebracht, von dem 5 g 50 g Ochsenfleisch entsprechen sollen. Die Somatose bildet ein schwach gelb gefärbtes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches leicht in Wasser löslich ist.

Denaeyer's flüssiges Pepton soll aus Rindfleisch durch Pepsin-Salzsäureverdauung hergestellt werden. Dasselbe enthält nach A. Stutzer 2,54 Proc. Salze, 10,58 Proc. Albumosen, 1,33 Proc. Pepton, 1,98 Proc. Leimpepton, 0,75 Proc. Leim, 2,35 Proc. stickstoffhaltige und 2,02 Proc. stickstofffreie Extractivstoffe.

Kemmerich's Fleischpepton enthält nach J. König 18,75 Proc. lösliches Eiweiss und Leim, 39,16 Proc. Albumosen und Peptone.

Caseïn-Pepton. Das aus der Milch abgeschiedene und ausgewaschene Caseïn wird entweder durch Behandeln mit Wasser unter Druck oder durch Zusatz von Pepsin oder pepsinhaltigen Stoffen in saurer Lösung peptonisirt. Das ausgeschiedene Nucleïn wird von der erzielten Caseïnpeptonlösung getrennt, die letztere dann neutralisirt und bei mässiger Wärme eingedampft.

Um die nach den vorstehenden Angaben bereiteten Peptone von dem beigemengten Chlornatrium zu befreien, bringe man die neutrale, klare Flüssigkeit auf einen oder mehrere mit Pergamentpapier bespannte Dialysatoren und wechsle die Aussenflüssigkeit so lange mehrmals täglich, bis kein Chlornatrium mehr darin nachzuweisen ist. Die durch Diffusion verloren gehende Menge Pepton ist nur eine sehr geringe. Zur weiteren Reinigung kann man alsdann die chlornatriumfreie Peptonlösung bei mässiger Wärme concentriren, die Flüssigkeit mit viel starkem Alkohol fällen, das ausgeschiedene Pepton mit Alkohol und Aether waschen, es hierauf von Neuem in wenig Wasser lösen und die Lösung bei niedriger Temperatur verdunsten (*Peptonum siccum*).

Bei der Prüfung der Handelspeptone bestimmt man den Wassergehalt durch Trocknen von 2 g bei 100° C. bis zum constanten Gewicht, den Aschengehalt, wie unter Milch angegeben ist (aus der zur Wasserbestimmung verwendeten Probe), das Fett, die unlöslichen Eiweissstoffe, die durch Kochen gerinnbaren Eiweissstoffe, die Menge der Hemialbumosen und die Peptonmenge.

Zur Fettbestimmung trocknet man 5 bis 10 g Pepton mit Sand ein und extrahirt dann im Soxhlet'schen Apparat mit Aether (s. Milch).

Zur Ermittelung der unlöslichen Eiweissstoffe löst man 5 bis 10 g Pepton in der 10fachen Menge Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, wäscht es aus, trocknet es und bestimmt darin (mit dem Filter) den Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl (siehe S. 13). Durch Multiplication mit 6,25 ergiebt sich dann die Menge der unlöslichen Eiweissstoffe. Das Filtrat von den unlöslichen Eiweissstoffen wird hierauf mit Essigsäure angesäuert und gekocht; scheiden sich hierbei Eiweissflocken aus, so werden dieselben abfiltrirt und wird darin, wie oben erörtert, ebenfalls der Stickstoffgehalt ermittelt. Letzterer × 6,25 ergiebt das durch Kochen gerinnbare Eiweiss.

Zur Bestimmung der Hemialbumosen verfährt man nach J. König und A. Bömer folgendermaassen: 50 ccm der von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiss in obiger Weise befreiten wässerigen Lösung (1 bis 2 g des trocknen Peptons enthaltend) wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in der Kälte mit gepulvertem Zinksulfat so lange versetzt, bis eine kleine Menge davon ungelöst bleibt. Die ausgeschiedenen Albumosen sind alsdann zu sammeln, mit kalt gesättigter Zinksulfatlösung auszuwaschen und ist darin ebenfalls, wie oben erörtert, der Stickstoffgehalt zu ermitteln. Letzterer × 6,25 ergiebt dann die Menge der Hemialbumosen.

Eine genaue Ermittelung des eigentlichen Peptons in den käuflichen Peptonpräparaten ist zur Zeit kaum ausführbar. Zur Bestimmung desselben dient das zinksulfathaltige Filtrat der Hemialbumosen. Letzteres wird zu diesem Zweck stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit phosphowolframsaurer Natriumlösung B (s. S. 1655) so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) ausgewaschen, sammt Filter noch feucht in einen Kolben gebracht und darin der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl (s. S. 13) ermittelt. Durch Multiplication mit 6,25 berechnet man die Menge des Peptons. Obschon die Peptone nur

15,6 Proc. Stickstoff enthalten, so ist doch die den Eiweisskörpern (= 16 Proc. N) entsprechende Zahl 6,25 zur Berechnung zu benutzen, da mit dem phosphowolframsauren Natrium auch noch andere stickstoffhaltige Körper (Fleisch- und Xanthinbasen) gefällt werden. Die Gesammtresultate sind daher nur höchstens annähernde. Handelt es sich nur um einen qualitativen Nachweis von wirklichem Pepton, so kann obiger Phosphowolframsäureniederschlag auf Pepton geprüft werden, wie S. 1655 angegeben ist.

Eine exacte Bestimmung des Leims und des Leimpeptons in den käuflichen Peptonpräparaten ist nur schwierig auszuführen (vergl. A. Stutzer, Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 31, 501 und Bd. 34, 372 und 568, sowie den Artikel Gelatine).

Zur Bestimmung des organischen Gesammtstickstoffs ermittle man nach Kjeldahl (s. S. 13), unter Anwendung von 1 bis 2 g trocknen Peptons, den Stickstoffgehalt und ziehe hiervon die Menge des als Ammoniaksalz vorhandenen Stickstoffs ab. Der Ammoniakstickstoff ist aus einer besonderen Probe (4 bis 5 g) durch Destillation mit Wasser und Magnesia usta oder besser Baryumcarbonat zu ermitteln.

Eine annähernde Trennung und Bestimmung der verschiedenen Eiweisskörper lässt sich in den Handelspeptonen und in dem Fleischextract durch Alkohol bewirken. 5 g festen Peptons oder Fleischextracts werden zu 20 ccm in Wasser gelöst und hierzu allmälig, unter fortwährendem Umrühren, 200 ccm absoluter Alkohol gesetzt. Bei flüssigen Peptonen oder Extracten (z. B. Cibil's Fleischextract) sind direct 20 g in dieser Weise zu behandeln. Hierdurch werden im Wesentlichen Leim, Albumosen neben etwas Pepton und Fleischbasen abgeschieden. Der Niederschlag (A) ist hierauf zu sammeln, mit Alkohol von 90 Proc. auszuwaschen und darin nach Kjeldahl der Stickstoffgehalt zu ermitteln.

Der aus einer zweiten Probe (5 g, bezüglich 20 g) in gleicher Weise erhaltene Niederschlag (A) wird alsdann in Wasser gelöst, die Lösung zur Abscheidung von unverändertem Eiweiss (U) gekocht, filtrirt und auf 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Flüssigkeit werden 100 ccm mit 250 ccm Alkohol von 93 bis 95 Proc. (B), und 50 ccm mit 200 ccm Alkohol von 93 bis 95 Proc. (C) vermischt, die Niederschläge gesammelt, B mit Alkohol von 60 bis 64 Proc., C mit Alkohol von 78 bis 80 Proc. ausgewaschen und darin dann ebenfalls der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. B ergiebt den Leimstickstoff, bezüglich $\times$ 5,55 (unter der Annahme von 18 Proc. N im Glutin) die Menge des Leims in 2 g, bezüglich 8 g des Untersuchungsmaterials; C ergiebt den Leim- + Albumosestickstoff, mithin $2C - B$ den Albumosestickstoff. Aus letzterem Werth lässt sich dann die Albumose durch Multiplication mit 6,25 für 2 g, bezüglich 8 g des angewendeten Peptons berechnen. Ermittelt man weiter aus besonderen Proben den Gesammtstickstoff (G) und den Ammoniakstickstoff (D), so ergiebt sich der Pepton- + Fleischbasen- und Fleischsäurenstickstoff als $G - C + D$. Hiervon würde nöthigenfalls noch der Stickstoff des unveränderten Eiweisses (U) abzuziehen sein, jedoch enthalten die normalen Präparate hiervon gar nichts oder doch nur Spuren.

J. König und A. Bömer ermittelten auf obige Weise in:

	Liebig's Fleischextract Proc.	Kemmerich's Fleischextract Proc.	Kemmerich's Fleischpepton Proc.	Cibil's Fleischextract Proc.
Wasser	17,57	20,95	32,35	67,76
Gesammtstickstoff	9,32	8,94	9,88	2,77
Unlöslicher Eiweissstickstoff (U)	Spur	0,08	0,06	Spur
In Alkohol von 90 Proc. unlöslicher Stickstoff (A)	2,52	2,81	7,32	1,52
Leimstickstoff (B)	0,21	0,33	1,36	0,25
Albumosenstickstoff (C—B)	0,48	0,72	2,69	0,36

Eisenpepton, *Ferrum peptonatum* (nach E. Dieterich). A. 75 g frischen Eiweisses oder 10 g getrockneten Eiweisses werden in 1000 g Wasser gelöst, der Lösung 18 g Salzsäure von 25 Proc. und 0,5 g Pepsin zugesetzt und dieselbe bei 40° C. 12 Stunden oder so lange digerirt, bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft. Nach dem Erkalten neutralisirt man mit Natronlauge, colirt und fügt eine Lösung von 120 g *Liqu. ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. III* in 1000 g Wasser zu. Hierauf wird die Mischung abermals, und zwar sehr genau, mit stark verdünnter Natronlauge neutralisirt, der entstandene Niederschlag durch Decantiren von Chlornatrium befreit, hierauf auf einem dichten Colatorium gesammelt und nach dem Abtropfen in eine Porcellanschale gebracht, in welcher er mit 1,5 g Salzsäure von 25 Proc. so weit eingedampft wird, bis die hierbei resultirende Lösung (E) sich mit dem Pinsel auf Glasplatten streichen lässt, auf denen sie schliesslich bei 20 bis 30° C. ausgetrocknet wird.

B. Auch durch Lösen von 10 g reinen, chlornatriumfreien Peptons in 50 g warmem Wasser, Zufügen von 120 g *Liqu. ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. III* und Eindampfen der Mischung lässt sich Eisenpepton darstellen. Die weitere Behandlung geschieht, wie oben erörtert ist.

Das nach obigen Angaben gewonnene Eisenpepton bildet dunkelgranatrothe Lamellen, die sich langsam in kaltem, rascher in heissem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen. Der Eisengehalt beträgt 25 Proc. Durch Einleiten von CO^2 wird die wässerige Lösung nicht zersetzt, Ammoniak, in geringer Menge zugesetzt, ruft eine Fällung hervor, die sich jedoch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst; nach Verlauf von ein bis zwei Stunden scheidet sich dann das Eisenpepton daraus wieder vollständig ab. In seinen Reactionen verhält sich sonst das Eisenpepton wie das Eisenalbuminat (s. S. 1625).

Liquor ferri peptonati (nach E. Dieterich). Die nach A. (s. oben) durch Erwärmen mit Salzsäure erhaltene Eisenpeptonlösung (E) werde mit Wasser bis zum Gewicht von 900 g verdünnt und dann mit 100 g Cognac vermischt. Auch durch Lösen von 16 g trocknem Eisenpepton in 680 g warmen destillirten Wassers und Vermischen der Lösung mit 100 g Cognac, 200 g weissen Syrups und 4 g aromatischer Tinctur lässt sich dieser Liquor bereiten.

Dieser *Liquor ferri peptonati* enthält 0,42 Proc. Eisen. Er bildet eine klare, dunkelrothbraune, schwach sauer reagirende und schwach eisenartig schmeckende Flüssigkeit.

Zur Bestimmung des Eisengehalts im *Ferrum peptonatum* oder im *Liquor ferri peptonati* löst man nach Bosetti 0,5 g Eisenpeptonat in 20 g heissen Wassers, erhitzt diese Lösung (oder 20 g *Liquor ferri peptonati*) mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), bis die hierdurch entstandene Ausscheidung wieder gelöst ist, verdünnt dann mit 200 g heissen Wassers, versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss und erhitzt im Wasserbad, bis sich der Niederschlag vollständig abgeschieden hat und die Flüssigkeit selbst farblos geworden ist. Hierauf sammelt man den Niederschlag, wäscht ihn sorgfältig mit heissem Wasser aus, führt ihn dann durch Auftropfen von heisser, verdünnter Schwefelsäure in Lösung über und bestimmt in letzterer, nach dem Erkalten, das Eisen, wie bei *Liquor ferri albuminati*, S. 1625, angegeben ist.

Das *Peptonum hydrargyratum*, Quecksilberpepton, dessen Lösung zu subcutanen Injectionen empfohlen ist, wird dargestellt durch Fällung einer Auflösung von 1 Thl. Quecksilberchlorid in 20 Thln. Wasser mit einer wässerigen Peptonlösung (aus etwa 5 Thln. syrupförmigen oder 3 Thln. trocknen Peptons bereitet). Der entstandene Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, nach dem Abtropfen in 50 Thln. Kochsalzlösung von 6 Proc. zu lösen und die Lösung auf 100 Thle. zu verdünnen. Nach E. Dieterich lässt sich das Quecksilberpepton bereiten, indem man zu einer filtrirten Lösung von 5 g Pepton in 45 g Wasser eine Lösung von 1 g Quecksilberchlorid und 5 g Chlornatrium in 44 g Wasser fügt.

Die von Leube und von Rosenthal arzneilich empfohlene Fleischlösung, *Solutio carnis*, ist als ein ziemlich umständlich bereitetes Gemisch aus Pepton und Fleischextract zu betrachten. Zu dessen Darstellung werden 1000 Thle. fein zerhackten, fettfreien Muskelfleischs (vom Rind) mit 1000 Thln. Wasser und 20 Thln. Salzsäure von 25 Proc. in ein Porcellangefäss gethan, dieses in einen Papin'schen Topf gestellt und die Mischung 10 bis 15 Stunden gekocht. Hierauf wird die Masse in einem Mörser zu einer Emulsion verrieben, dann von Neuem 15 bis 20 Stunden in einem Papin'schen Topf gekocht, endlich mit Natriumcarbonat neutralisirt und zum Brei eingedampft.

Fleischextract, *Extractum carnis*, enthält als wirksame Bestandtheile die in dem Fleisch enthaltenen Basen: Kreatin, Sarkin, Carnin etc., Phosphorfleischsäure, Inosinsäure, Hemialbumosen (4 bis 5 Proc.), Spuren von Pepton und andere Körper. Es sei frei von coagulirbarem Eiweiss, Leim und Fett, besitze angenehmen Geruch und Geschmack und enthalte nicht mehr als 20 Proc. Wasser (durch Trocknen von circa 2 g bei 100° C. zu bestimmen). Der Aschengehalt übersteige 20 Proc. nicht (über die Bestimmung siehe Milch); die Asche enthalte nicht mehr als 10 Proc. Cl und im Mittel 30,5 Proc. P^2O^5. Der Stickstoffgehalt (aus etwa 1 g nach Kjeldahl zu bestimmen) betrage 8,5 bis 9,5 Proc.; in Alkohol von 80 Vol.-Proc. lösen sich 60 Proc. des Extracts. Die weitere Prüfung ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die der Peptone.

Fleischsäure: $C^{10}H^{15}N^3O^5$, findet sich in den Muskeln und in dem Fleischextract vor, und zwar in Verbindung mit Phosphorsäure, als Phosphorfleischsäure. Zur Darstellung derselben wird die wässerige Fleischextractlösung mit Barytwasser, unter Vermeidung eines Ueberschusses, bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt. Das Filtrat wird bei Siedehitze mit Eisenchlorid versetzt, wodurch sich das Eisensalz der Phosphorfleischsäure als rothbrauner

Niederschlag abscheidet. Letztere Verbindung ist als „Carniferrin" arzneilich empfohlen.

Durch Erwärmen mit Barytwasser auf 50° C. wird das Carniferrin, unter Abspaltung eines Kohlehydrats, sowie von Phosphorsäure, und Bildung von Fleischsäure zersetzt. Dieselbe ist ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Aus siedendem Alkohol scheidet sie sich in undeutlichen Krystallen aus. Die Fleischsäure giebt die Biuretreaction (s. S. 1621), nicht aber die Millon'sche Reaction (s. S. 1621).

Inosinsäure: $C^{10}H^{13}N^4PO^8$, ist eine syrupartige, vielleicht zur Phosphorfleischsäure in Beziehung stehende Verbindung, welche ebenfalls in dem Fleischextract vorkommt. Ihre Baryum- und Calciumsalze sind krystallisirbar. Beim Kochen dieser Salze mit Wasser, oder bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird, neben anderen Körpern, Hypoxanthin (s. S. 747) gebildet.

Blut.

Das Blut, so lange es in dem Gefässsystem der Wirbelthiere circulirt, besteht aus einer klaren Flüssigkeit, dem Blutplasma, und zahlreichen, darin suspendirten, nur unter dem Mikroskop erkennbaren, scheibenförmigen Gebilden, den rothen und den weissen Blutkörperchen. In diesem Zustand bildet es eine rothe, undurchsichtige, alkalisch reagirende Flüssigkeit von 1,045 bis 1,075 specif. Gewicht, deren Menge beim Menschen etwa $^1/_{13}$, bei Neugeborenen nur etwa $^1/_{19}$ vom gesammten Körpergewicht beträgt. Die normalen Hauptbestandtheile des Bluts sind Wasser, Fibrinogen, Fibrinoplast, Serumalbumin und Hämoglobin; in geringer Menge enthält es noch Cholesterin, Lecithin und Fett, in sehr geringer Menge Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Traubenzucker. Von anorganischen Stoffen kommen in dem Blut vor Chlorkalium und Chlornatrium, Phosphate, Sulfate und Carbonate des Kaliums, Magnesiumphosphat, Eisen, Kieselsäure, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. Von den Hauptbestandtheilen des Bluts befinden sich das Serumalbumin, die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz in dem Blutplasma in Lösung, das Oxyhämoglobin dagegen bildet den Farbstoff der rothen Blutkörperchen.

Tritt das Blut aus den Blutgefässen des lebenden Organismus aus, so gerinnt es sehr bald, indem durch Wechselwirkung von fibrinogener und fibrinoplastischer Substanz unlösliches Fibrin (s. S. 1633) gebildet wird, welches die Blutkörperchen einschliesst. Rührt man das aus der Ader tretende Blut stark um, so scheidet sich das Fibrin als eine faserige Masse aus, findet dagegen die Gerinnung bei ruhigem Stehen statt, so erstarrt die gesammte Blutmenge zu einer rothen, gelatinösen Masse, dem Blutkuchen, von dem sich erst in dem Maasse, wie das die Blutkörperchen einschliessende Fibrin sich zusammenzieht, allmälig die wässerige Lösung des Serumalbumins, das Blutserum oder Blutwasser, als eine klare, schwach gelbliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit abhebt.

Die rothen Blutkörperchen bilden scheibenförmige oder elliptische Gebilde, deren Form und Grösse in dem Blut verschiedener Thiere eine etwas verschiedene ist. Die rothen Blutkörperchen des menschlichen Bluts und des Säugethierbluts (mit Ausnahme des Bluts des Lamas, Kameels und deren Verwandten) bilden runde, biconcave Scheiben, ohne Kern. Die Blutkörperchen des Lamas und Kameels, sowie der Vögel, Amphibien und Fische sind dagegen kernhaltig, biconvex und mehr oder weniger elliptisch gestaltet. Der Durchmesser des grössten Querschnitts der menschlichen Blutkörperchen beträgt im Mittel nur 0,00774 mm. Den geringsten Durchmesser haben die Blutkörperchen

von *Moschus javanicus*, den grössten die von *Siren lacertina*. Die weissen Blutkörperchen erscheinen im frisch gelassenen Blut als rundliche, aus mehr oder minder körnigem Protoplasma zusammengesetzte Gebilde. Ihre Anzahl ist im normalen Blut eine viel geringere, als die der rothen Blutkörperchen; im Mittel kommt auf 335 rothe Blutkörperchen ein weisses, jedoch unterliegt dieses Mengenverhältniss je nach der Tageszeit sehr grossen Schwankungen. Im leukämischen Blut ist die Anzahl der weissen Blutkörperchen eine viel grössere als unter normalen Verhältnissen.

Die rothen Blutkörperchen des menschlichen Bluts und des Bluts der meisten Säugethiere bestehen aus einer farblosen, die Form des Körperchens zeigenden Masse, dem sogenannten Stroma, und aus dem eigenthümlichen, das Stroma durchsetzenden, die Farbe des Bluts bedingenden, stark eisenhaltigen (0,5 Proc.), rothen Farbstoff, dem Oxyhämoglobin, Hämatokrystallin, Hämatoglobulin. Das Oxyhämoglobin ist ein krystallisirbarer, zu den Proteïden (s. S. 1637) gehörender Körper, dessen eigenthümliches Verhalten die Erkennung und den Nachweis des Bluts ermöglicht. Bei der Wanderung des Bluts durch die Organe des thierischen Organismus verliert das Oxyhämoglobin einen Theil seines Sauerstoffs und geht dadurch theilweise in Hämoglobin über. Letzteres findet sich daher im venösen Blut, dem es eine dunklere Farbe ertheilt, als sie das arterielle, Oxyhämoglobin enthaltende Blut besitzt. Die Darstellung des letzteren geschieht nach Rollet am einfachsten, indem man frisches, von Fibrin befreites Blut in einen Platintiegel einträgt, welcher sich in einer Kältemischung befindet, und das zu einem rothen Eisklumpen erstarrte Blut nach etwa $^1/_2$stündigem Stehen langsam aufthaut. Den Tiegelinhalt giesst man alsdann in dünne Bechergläser, so dass der Boden derselben etwa 15 mm hoch bedeckt ist, und stellt hierauf die Flüssigkeit zur Krystallisation an einen kühlen Ort. Das nach Verlauf von etwa einer Stunde gebildete Sediment von Krystallen wird dann rasch abfiltrirt, durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Lauge befreit und im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur (0°) getrocknet. Am raschesten krystallisirt das Oxyhämoglobin aus dem Blut von Meerschweinchen, dann das von Pferden, Eichhörnchen, Katzen und Hunden, schwieriger das vom Menschen. Durch Lösen in Wasser von 40° C., schnelles Filtriren und Abkühlen auf 0°, nach Zusatz von $^1/_4$ Vol. Alkohol, kann das Oxyhämoglobin umkrystallisirt werden.

Das aus dem Blut verschiedener Thiere dargestellte Oxyhämoglobin zeigt sowohl in der Krystallform, als auch in dem Krystallwassergehalt, in den Löslichkeitsverhältnissen und in der procentischen Zusammensetzung kleine Abweichungen. Meist krystallisirt es in mikroskopischen Formen des rhombischen Systems: Prismen liefert das Pferde-, Hunde-, Katzen- und Fischblut; Tafeln das Gänseblut; Pyramiden und Tetraëder das Meerschwein- und Rattenblut. In hexagonalen Tafeln krystallisirt dagegen das Oxyhämoglobin aus Eichhörnchenblut. Die bei 0° über Schwefelsäure getrockneten Krystalle besitzen blutrothe Farbe und liefern ein ziegelrothes, noch 3 bis 4 Proc. Wasser enthaltendes Pulver, welches sich in Wasser meist ziemlich leicht, nicht aber in Alkohol löst. Im Allgemeinen ist die Löslichkeit des Oxyhämoglobins in Wasser eine verschiedene; bei den verschiedenen Thierspecies zeigen sich beträchtliche Unterschiede. Die Moleculargrösse des Schweinehämoglobins ist nach R. Külz = 13 513, die des Hundehämoglobins nach Marshall = 14 119. In wässeriger Lösung erleidet das Oxyhämoglobin sehr bald eine Zersetzung, ebenso wenn es im feuchten Zustand bei Temperaturen über 0° getrocknet wird. Erhitzt man die wässerige Lösung, so scheidet sich schon bei 70° C. ein aus coagulirtem Eiweiss und Hämatin (s. unten) bestehender brauner Niederschlag aus.

Das Hämoglobin, die Grundsubstanz des Oxyhämoglobins, besitzt nicht nur die charakteristische Eigenschaft, sich mit Sauerstoff zu verbinden, sondern sich auch mit anderen Gasen zu losen, leicht zersetzbaren Verbindungen zu vereinigen. Diese Verbindungen sind ebenfalls krystallisirbar, jedoch geben sie die betreffenden Gase leicht wieder ab, ohne dadurch die Fähigkeit zu verlieren, sich unter geeigneten Bedingungen damit wieder zu vereinigen. Alle krystallisirten Blutfarbstoffe sind als Verbindungen des eigentlichen Hämoglobins mit Sauerstoff, als Oxyhämoglobine, aufzufassen. Wird dem hochroth gefärbten Oxyhämoglobin der Sauerstoff entzogen, z. B. durch gelindes Erwärmen seiner Lösung im Vacuum oder durch Fäulniss oder durch längeres Ueberleiten von Wasserstoff, oder durch Einwirkung von reducirenden Agentien (farblosem Schwefelammonium, weinsaurem Eisenoxydul etc.), so nimmt es in Folge der Reduction zu Hämoglobin eine bräunliche Farbe an. Schüttelt man aber das reducirte Hämoglobin wieder mit atmosphärischer Luft, so wird Oxyhämoglobin und damit die ursprüngliche rothe Farbe regenerirt. Die verschiedene Färbung, welche das arterielle und das venöse Blut zeigt, ist nur darauf zurückzuführen, dass ersteres Oxyhämoglobin, letzteres im Wesentlichen Hämoglobin enthält. Das Hämoglobin bildet eine amorphe, nur unter bestimmten Bedingungen (Fäulniss von Menschenblut in zugeschmolzenen Röhren) krystallisirende braune Masse, die leicht in Wasser löslich ist. Durch Alkohol wird es aus dieser Lösung gefällt. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung wird coagulirtes Eiweiss ausgeschieden, während das wenig bekannte Hämochromogen in Lösung bleibt. Dieselbe Zersetzung bewirken Alkalien und verdünnte, organische Säuren; Mineralsäuren zersetzen das Hämochromogen weiter.

Wirkt Kohlenoxyd auf Oxyhämoglobin oder auf normales, oxyhämoglobinhaltiges Blut ein, so wird leicht Sauerstoff abgespalten und Kohlenoxyd-Hämoglobin gebildet. Letzteres kann aus defibrinirtem, mit Kohlenoxyd gesättigtem Blut in ähnlicher Weise wie das Oxyhämoglobin aus normalem Blut dargestellt werden. Es bildet mehr bläulichrothe, in Wasser weniger lösliche Krystalle von geringer Haltbarkeit. Auch mit Stickoxyd, Cyanwasserstoff (zu Cyanmethämoglobin*) und Acetylen vereinigt sich das Hämoglobin zu eigenthümlichen Verbindungen. Schwefelwasserstoff führt das Oxyhämoglobin in Schwefelmethämoglobin über, dessen concentrirte Lösung schmutzigroth, dessen verdünnte Lösung olivengrün gefärbt ist.

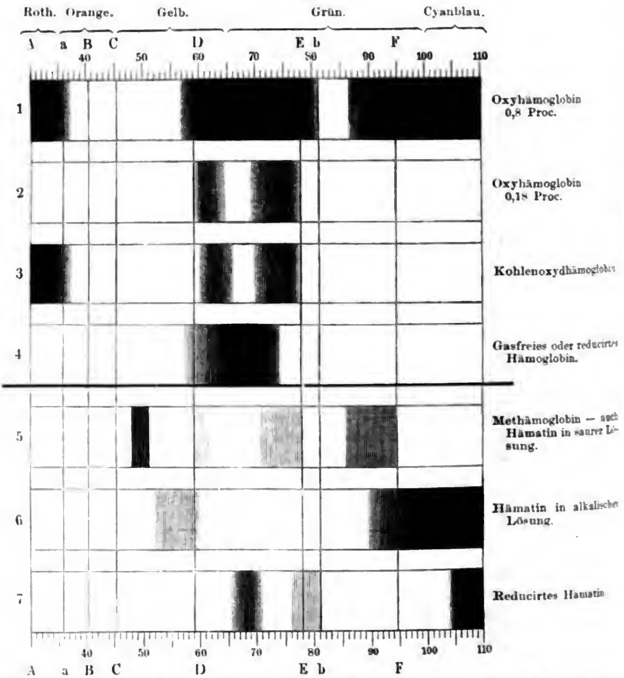
Bleibt frisch bereitetes Oxyhämoglobin 16 Stunden lang bei 8° C. unter Alkohol von 93 Proc. (dem 10fachen Volum) stehen, so verwandelt es sich in rhombische Prismen von Parahämoglobin. Letzteres gleicht in der Farbe und in der Zusammensetzung dem Oxyhämoglobin, ist jedoch in Wasser, Alkohol und Aether vollständig unlöslich.

Lässt man durch eine stark verdünnte, wässerige Lösung des Oxyhämoglobins oder des normalen Bluts Licht hindurchfallen und untersucht letzteres im Spectroskop (siehe S. 1668), so bemerkt man zwei sehr charakteristische, im Gelb und Grün zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* liegende

*) Auf die Bildung von Cyanmethämoglobin ist die eigenthümliche, rosarothe Farbe des Bluts (namentlich der Todtenflecke und der Magenwandungen) nach Blausäure- oder Cyankaliumvergiftungen zurückzuführen. Verdünnt man 1 ccm Blut mit 99 ccm Wasser und fügt tropfenweise frisch bereitete Ferricyankaliumlösung (von 0,1 Proc.) zu, so geht die Farbe des normalen Bluts bald in Gelb über und liefert dann das Methämoglobinspectrum (5 der Spectraltafel), wogegen blausäurehaltiges Blut nicht entfärbt wird, sondern eine hellrothe Farbe annimmt und überhaupt keine Absorptionsstreifen im Spectrum zeigt (R. Kobert).

Absorptionsstreifen (vergl. die dem Lehrbuch der Physiologie von L. Landois entnommene Spectraltafel). Versetzt man die in einem verschliessbaren Gefäss befindliche, verdünnte Blut- oder Oxyhämoglobinlösung mit etwas farblosem Schwefelammonium oder mit einigen Tropfen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Weinsäure- und Eisenvitriollösung, oder mit weinsaurem Zinnoxydul oder mit Einfach-Schwefelnatrium, so verschwinden im Spectroskop allmälig jene beiden Absorptionsstreifen und es tritt an Stelle derselben nur

Fig. 100.



Die verschiedenen Absorptionsspectra des Blutfarbstoffs. — In allen Spectren sind die Fraunhofer'schen Linien und ein Maassstab (Scala) nach Millimetern eingezeichnet.

ein breiter, weniger scharf begrenzter Streifen auf, welcher nahezu den hellen Raum einnimmt, der in dem Spectrum der ursprünglichen Lösung zwischen den beiden Absorptionsstreifen lag*) (s. Spectraltafel, 4, Spectrum des reducirten

*) Kohlenoxydhaltiges Blut (Kohlenoxydhämoglobin) erleidet durch Reductionsmittel keine derartige Veränderung (vergl. I. anorgan. Theil, S. 440 und 441), die beiden Absorptionsstreifen bleiben daher bestehen (s. Spectraltafel: 3).

Hämoglobins). Wird hierauf das derartig behandelte Blut einige Zeit mit atmosphärischer Luft geschüttelt, so zeigen sich im Spectroskop wieder die ursprünglichen beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins. Fügt man zu der nicht zu stark verdünnten Blut- oder Oxyhämoglobinlösung etwas Essigsäure, so verschwinden die beiden Streifen und es tritt an deren Stelle ein scharf begrenzter Absorptionsstreifen im Gelb zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* und *D*, neben drei anderen, weniger scharfen, zwischen *D* und *E*, bezüglich *E* und *F* liegenden, nur bei bestimmter Concentration sichtbaren Streifen auf (s. Spectraltafel, 5, Spectrum des Hämatins in saurer Lösung). Durch Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction wird der scharf begrenzte Streifen etwas mehr nach der Linie *D* zu verschoben (s. Spectraltafel, 6, Spectrum des Hämatins in alkalischer Lösung). Fügt man letzterer Flüssigkeit ein reducirend wirkendes Agens (farbloses Schwefelammonium oder ammoniakalische Ferrotartratlösung) zu, so treten zwei Absorptionsstreifen in Gelb auf (s. Spectraltafel, 7, Spectrum des reducirten Hämatins oder Hämochromogens).

Bei Berührung mit Aetzalkalien und mit Säuren spaltet sich das Oxyhämoglobin in Hämatin und in Alkalialbuminat, bezüglich Acidalbumin; gleichzeitig treten, vielleicht als secundäre Zersetzungsproducte, sehr geringe Mengen von Ameisensäure und Buttersäure auf. Das Hämatin: $C^{32}H^{32}N^4FeO^4$ nach Nencki, ist ein rothbraunes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst. Die alkalische Hämatinlösung (auch verdünnte, mit Aetzalkali versetzte Blutlösung) ist dichroitisch: im auffallenden Licht erscheint sie braunroth, im durchfallenden, in dicker Schicht granatroth, in dünner Schicht grünlich. Das salzsaure Hämatin oder das Hämin: $C^{32}H^{30}N^4FeO^3, HCl$ nach Nencki, bildet höchst charakteristische, mikroskopische, wohl ausgebildete, dunkelrothe, rhombische Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Dieselben werden erhalten, wenn man Hämoglobin oder Blut mit concentrirter Essigsäure unter Zusatz von etwas Kochsalz erwärmt und die Lösung eindunsten lässt. Da diese Krystalle, welche auch als Teichmann'sche Blutkrystalle bezeichnet werden, sich noch aus Spuren frischen oder alten Bluts erzeugen lassen, so sind sie für die Erkennung des Bluts und für den Nachweis desselben in gerichtlichen Fällen (s. dort) von grösster Wichtigkeit. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Eisessig, der mit HBr gesättigt ist, wird dem Hämatin und dem Hämin das Eisen entzogen und Hämatoporphyrin: $C^{16}H^{18}N^2O^3$, gebildet. Letzteres ist eine braunrothe, amorphe, leicht veränderliche Substanz, die eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Bilirubin: $C^{32}H^{36}N^4O^6$, zeigt. Das Hämatoporphyrin löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Alkohol. In Wasser ist es fast unlöslich. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung gehen Hämatoporphyrin, Hämatin und Hämin in Hydrobilirubin: $C^{32}H^{40}N^4O^7$, über.

Das Hämatoporphyrin soll in Spuren im normalen Harn vorkommen. In etwas grösserer Menge tritt es bei verschiedenen Krankheiten im Harn auf, namentlich auch nach dem Genuss von Sulfonal. Zum Nachweis des Hämatoporphyrins fällt man den Harn mit alkalischer Chlorbaryumlösung (Gemisch aus kalt gesättigtem Barytwasser und Chlorbaryumlösung von 10 Proc.), sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und digerirt ihn hierauf mit stark salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol. Das Filtrat ist alsdann roth gefärbt und zeigt bei der spectroskopischen Prüfung zwei Absorptionsstreifen, einen schmalen, nicht sehr dunklen

zwischen *C* und *D* (nahe an *D* liegend) und einen breiteren, dunklen zwischen *D* und *E*.

Als Hämatoidin wird ein in rhombischen Krystallen auftretendes Zersetzungsproduct des Hämoglobins bezeichnet, welches sich innerhalb des thierischen Organismus da bildet, wo Blut aus den Gefässen in das umgebende Gewebe eintritt.

Methämoglobin ist ein im Blut und im Harn zuweilen vorkommender, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung oder Ferricyankalium) auf Hämoglobin entstehender Farbstoff genannt worden, der sich vom Hämoglobin und Oxyhämoglobin vorzugsweise durch seine optischen Eigenschaften, vom Oxyhämoglobin auch durch seine Fällbarkeit durch Bleiessig und durch Bleiacetat in neutraler Lösung unterscheidet. Das Methämoglobin krystallisirt in denselben Formen wie das Oxyhämoglobin; auch in der Zusammensetzung ist es kaum davon verschieden. Bei der Fäulniss verwandelt sich das Methämoglobin in Hämoglobin und dieses dann bei Luftzutritt in Oxyhämoglobin. In neutraler Lösung zeigt das Methämoglobin ein Spectrum, welches identisch ist mit dem des Hämatins in saurer Lösung (siehe 5 der Spectraltafel). Fügt man der Methämoglobinlösung farbloses Schwefelammonium zu, so tritt zunächst auf sehr kurze Zeit das Spectrum des Oxyhämoglobins (s. 2 der Spectraltafel), bald darauf aber das des reducirten Hämoglobins (s. 4 der Spectraltafel) auf.

Die Erkennung von Flecken als Blutflecke ist je nach dem Alter derselben und je nach dem Gegenstand, auf welchem dieselben sich befinden, eine mehr oder minder schwierige Aufgabe. Um derartige, schon durch ihr Aeusseres mehr oder minder verdächtige Flecke auf Kleidungsstücken etc. als Blutflecke zu kennzeichnen, bemüht man sich, in Anbetracht der geringen Menge von Untersuchungsmaterial, welche gewöhnlich in gerichtlichen Fällen nur zur Verfügung steht, in erster Linie stets die Häminkrystalle, zu deren Erzeugung bei genügender Sorgfalt schon die kleinste Menge Blutsubstanz hinreicht, darzustellen. Zu diesem Zweck schneidet man aus Zeug die fraglichen Flecke heraus oder schabt sie sorgfältig ab, falls sie sich auf Holz, Stein oder Eisen befinden. Bringt man alsdann das mit Blut befleckte Zeugstückchen oder die abgeschabte, bluthaltige Masse in wenig kaltes Wasser, so weicht das Blut allmälig auf und geht das Hämoglobin mit röthlicher oder bräunlicher Farbe in Lösung. Den auf diese Weise erhaltenen, von Fasern etc. möglichst freien Auszug lässt man allmälig, Tropfen für Tropfen, auf einem Objectgläschen bei sehr mässiger Wärme eintrocknen, bringt auf den Rückstand ein winziges Körnchen Kochsalz (gewöhnlich kann der Zusatz von Kochsalz ganz unterbleiben, da die Masse an sich schon zur Genüge davon enthält), legt ein Deckglas derartig darüber, dass es nach der einen Seite etwas klafft, und lässt dann mittelst eines Glasstabs einen Tropfen concentrirter Essigsäure zufliessen. Hat sich letzterer durch Capillarität zwischen Object- und Deckglas hineingezogen, so lasse man die Essigsäure zunächst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, erhitze dann die Masse über einer sehr kleinen Flamme, so dass die Blutsubstanz gelöst wird, und lasse dann auf einem schwach erwärmten Wasserbad allmälig verdunsten. Von Zeit zu Zeit untersucht man dann die Masse mittelst des Mikroskops bei etwa 300facher Vergrösserung, um sich von der etwaigen Bildung der charakteristischen Häminkrystalle zu überzeugen. Sollten diese Krystalle nicht sogleich auftreten, so füge man wiederholt einen Tropfen Essigsäure zu und erwärme und verdunste von Neuem. War in den derartig geprüften Flecken, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Blutsubstanz vorhanden, so werden die charakteristischen

Häminkrystalle sicher zum Vorschein kommen. Um sich entsprechende Uebung in der Erzeugung von Häminkrystallen anzueignen, führe man, ehe man zur Prüfung des fraglichen Blutflecks schreitet, die gleichen Operationen mit einem selbst hergestellten Blutfleck aus.

Wie bereits erwähnt, sind diese Krystalle für Blut in hohem Maass charakteristisch, so dass man, falls deren Darstellung gelang, den fraglichen Fleck mit der grössten Bestimmtheit als einen Blutfleck ansprechen kann. Kein anderer Körper liefert unter den angegebenen Bedingungen Krystalle von der Form (siehe Fig. 101), Farbe und Unlöslichkeit der Häminkrystalle. Die Darstellung der Häminkrystalle gelingt nicht, wenn der Blutfleck mit Stoffen in Berührung war, die mit dem Hämoglobin in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen oder die dasselbe zersetzen, wie z. B. faulende organische Stoffe. Das Alter der betreffenden Flecke ist nur von geringem Einfluss auf die Erzeugung jener Krystalle.

Hat man die Häminkrystalle erhalten, so kann das Vorhandensein von Blut noch durch folgende Reactionen bestätigt werden:

Der zu untersuchende Fleck wird entweder mit Hülfe von Wasser oder, wenn er sehr alt ist und die Anwesenheit von Eisensalzen nicht ausgeschlossen erscheint, mit verdünntem Aetzalkali, welches jedoch vollkommen frei von

Fig. 101.



Häminkrystalle (300fache Vergrösserung).

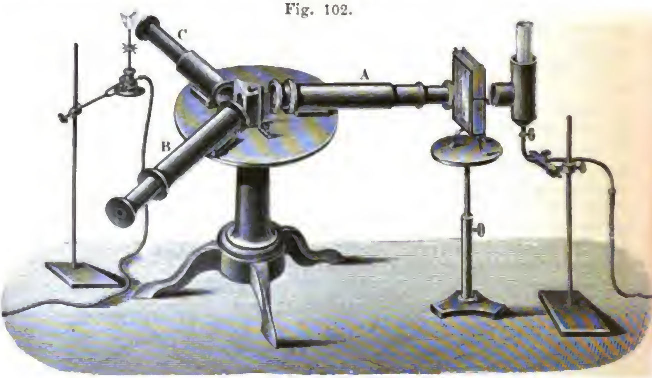
Stickstoffsäuren sein muss, ausgezogen, der Auszug in letzterem Fall mit Essigsäure schwach übersättigt, und alsdann mit ein wenig alkoholischer, bräunlichgelb gefärbter, frisch bereiteter Guajaktinctur vermischt. Tritt nach Verlauf von einiger Zeit keine Blaufärbung ein, so fügt man etwas ozonisirtes Terpentinöl (Terpentinöl, welches längere Zeit in einem Glas mit nicht absolut dicht schliessendem Glasstopfen aufbewahrt ist) zu, wodurch bei Anwesenheit von Blut nach dem Schütteln entweder sofort oder bei sehr grosser Verdünnung nach kurzer Zeit eine mehr oder minder intensive Blaufärbung auftritt. Es beruht diese Reaction auf dem eigenthümlichen Verhalten des Hämoglobins zu den sogenannten Ozonträgern, denen es das Ozon leicht entzieht, um es jedoch ebenso leicht wieder an andere Körper, bei obiger Reaction an das Guajakharz, abzugeben. Da jedoch auch andere Körper ohne Terpentinölzusatz im Stande sind, oxydirend und dadurch blaufärbend auf Guajakharz einzuwirken, wie z. B. Eisensalze, Salze von Stickstoffsäuren, Schleim, Speichel etc., so darf obige Reaction nicht ohne Vorsicht zum Nachweis des Bluts verwendet werden.

Nach E. Schaer kann die Guajakprobe auf Blut auch in folgender Weise ausgeführt werden: Die auf Blut zu untersuchende Flüssigkeit wird mit etwas frisch bereiteter Guajakharzlösung (1 g Harz in 100 ccm absolutem Alkohol) versetzt und dann filtrirt. Man schüttelt dann das Filter, auf dem das Blut mit einer genügenden Menge Guajakharz zurückbleibt, mit einer Mischung aus

100 Thln. Terpentinöl, 100 Thln. Alkohol, 100 Thln. Chloroform, 2 Thln. Wasser und 2 Thln. Eisessig. Bei Gegenwart von Blut tritt alsdann Blaufärbung ein.

Ist die Menge der zur Verfügung stehenden Flecke eine etwas grössere, so kann man frische Blutflecke auch spectroskopisch, durch das Vorhandensein des Hämoglobins, erkennen. Zu diesem Zweck behandelt man dieselben mit kaltem Wasser, bringt den filtrirten Auszug in ein Gefäss mit planparallelen Wänden, deren Abstand etwa 1 cm beträgt (Hämatinometer von Hoppe-Seyler), stellt letzteres vor den Spalt des Spectralapparats, beleuchtet die Lösung durch eine Gas- oder Petroleumlampe (s. Fig. 102) und beobachtet alsdann das in dem Apparat hervorgerufene Spectrum. Statt des Hämatinometers kann man auch ein einfaches Parfümgläschen mit planparallelen Wänden benutzen. Ist in der zu prüfenden Flüssigkeit Blut enthalten, so erscheinen bei genügend dicker Flüssigkeitsschicht die beiden, für das Oxyhämoglobin charakteristischen Absorptionsstreifen (s. 2. der Spectraltafel). Aus letzterem Spectrum

Fig. 102.



lässt sich dann leicht durch Reduction das Spectrum des reducirten Hämoglobins und aus diesem wieder das des Oxyhämoglobins erzeugen (vergl. S. 1664). Es ist bisher keine rothe Flüssigkeit bekannt, welche bei Entziehung und Wiederzufuhr von Sauerstoff im Spectroskop die Erscheinungen darbietet, wie das Blut. Aehnliche Absorptionsstreifen wie das Oxyhämoglobin liefert z. B. alkalische Carminlösung, Streifen wie das reducirte Hämoglobin, heisse alkalische Indigcarminlösung; in beiden Fällen ist jedoch eine Entziehung oder Zufuhr von Sauerstoff ohne Einfluss auf die Lage der Streifen.

Die directe mikroskopische Untersuchung der Blutflecke, d. h. der Versuch des Nachweises der Blutkörperchen, ist nur in sehr seltenen Fällen von Erfolg begleitet. Das Gleiche gilt von der Entscheidung der Frage, ob das gefundene Blut vom Menschen oder vom Thier herrührt. Da letzteres nur durch einen Vergleich der Grösse der Blutkörperchen zu ermöglichen ist, so wird der Chemiker diese Aufgabe wohl stets ablehnen. Gänzlich werthlos sind die früher gebräuchlichen Untersuchungsmethoden, welche darauf basirten, dass das Blut einen eisenhaltigen Farbstoff und lösliche Eiweisskörper enthält.

Nachweis von Blut im Harn. Die Anwesenheit von Blut im Harn ergiebt sich zunächst durch die mehr oder minder ausgesprochene blutrothe Farbe und durch das Vorhandensein von Eiweiss. Erhitzt man derartigen Harn zum Kochen und fügt etwas Salpetersäure zu, so erscheint das coagulirte Eiweiss nicht weiss, sondern mehr oder minder braun gefärbt. Kocht man ferner bluthaltigen Harn nach Zusatz von Natronlauge auf, so erscheinen die ausgeschiedenen Erdphosphate in Folge einer Beimengung von Hämatin blutroth gefärbt. Säuert man bluthaltigen Harn mit Eisessig an und schüttelt ihn alsdann mit Aether, so färbt sich letzterer röthlich. Sollte die Aetherschicht emulgiren, so lässt sich dies durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beseitigen.

Zum weiteren Nachweis von Blut im Harn kann ferner das Verhalten desselben im Spectroskop, sowie die Häminprobe dienen. Zu letzterem Zweck macht man 50 bis 100 ccm des zu prüfenden Harns mit Ammoniak schwach alkalisch, fügt dann Gerbsäurelösung und schliesslich Essigsäurelösung bis zur sauren Reaction zu. Der entstandene, braun gefärbte Niederschlag wird hierauf nach dem Absetzen gesammelt, auf Objectgläschen getrocknet und dann zur Häminprobe (s. oben) verwendet.

Der Nachweis des Bluts im Harn kann auch in folgender Weise erbracht werden: 50 bis 100 ccm Harn werden mit $^1/_{10}$ Vol. Zinkacetatlösung von 3 Proc. versetzt, die Mischung wird dann im Wasserbad erwärmt, bis sich der Niederschlag zusammenballt und letzterer, nach dem Absetzen, auf einem kleinen Filter gesammelt. Ein kleiner Theil dieses Niederschlags ist hierauf auf dem Objectglas vorsichtig zu trocknen und dann zur Häminprobe zu verwenden. Der Rest des Zinkniederschlags wird in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt, durch Nachwaschen des Filters auf 4 bis 5 ccm gebracht und im Reagensglas mit einigen Cubikcentimetern Benzin geschichtet. Nachdem der Blutfarbstoff dieser Lösung durch Zusatz einiger Tropfen weinsäurehaltiger Ferrosulfatlösung (je 1 Thl. Weinsäure und Ferrosulfat, 10 Thle. Wasser) reducirt ist, wird dieselbe, wie oben angegeben, spectroskopisch geprüft.

Der Nachweis von Methämoglobin, welches in jedem frischen, bluthaltigen Harn enthalten ist, kann nur durch das Spectroskop geführt werden (vergl. S. 1666).

Hämol und Hämogallol werden zwei von R. Kobert entdeckte, durch grosse Resorptionsfähigkeit ausgezeichnete Eisenpräparate genannt, welche durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf den Blutfarbstoff des Rinderbluts erhalten werden. Das durch Einwirkung von Zinkstaub erhaltene Präparat wird als Hämol, das durch Einwirkung von Pyrogallollösung gewonnene als Hämogallol bezeichnet. Das Hämol ist ein schwarzbraunes, das Hämogallol ein rothbraunes Pulver. Das Hämol wird durch Schütteln einer defibrinirten, nicht zu concentrirten Blutlösung mit Zinkstaub, Abschlämmen des gebildeten Niederschlags, Lösen desselben in Ammoniumcarbonatlösung, Abscheiden des mitgelösten Zinks (Zinkhämol) durch $(NH^4)^2S$ und schliessliches Fällen der filtrirten Flüssigkeit durch Salzsäure gewonnen.

Hämatogen wurde ursprünglich von Bunge ein eisenhaltiges (0,3 Proc.) Pseudonucleïn genannt, welches durch Verdauung von Eidotter mit Magensaft resultirt. Das Hämatogen des Handels ist ein direct aus Blut dargestelltes, glycerinhaltiges Präparat*). Das Gleiche gilt von dem Sanguinal, dem Hämaticum, dem Hämoglobin, dem Hämalbumin, dem Hämoferrum etc.

*) Nach Kottmeyer besteht dasselbe aus einer Lösung von 35 Thln. rohen Oxyhämoglobins (Blutfarbstoff) in einer Mischung von 60 Thln. Glycerin, 140 Thln. Wasser, 9,6 Thln. Weingeist und etwas aromatischer Tinctur.

Milch.

(Kuhmilch.)

Die Milch bildet im normalen Zustand eine undurchsichtige, weisse, wohl auch etwas gelbliche Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geschmack und eigenartigem Geruch. Ihre Reaction ist in Folge der darin enthaltenen Alkaliphosphate eine amphotere, d. h. sie röthet empfindliches blaues und bläut gleichzeitig empfindliches rothes Lackmuspapier. Das specifische Gewicht derselben schwankt bei 15° C. zwischen 1,029 bis 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317. Sie verdankt ihre Entstehung dem Blut, und zwar derartig, dass die Bestandtheile desselben zunächst zum Aufbau der Milchdrüsenzellen dienen, die dann ihrerseits unter fettiger Degeneration zerfallen und dadurch die Milch bilden. Die wesentlichen Bestandtheile der Milch sind Wasser, Fett, Caseïn, Lactalbumin, Milchzucker und anorganische Salze. In geringer Menge enthält sie Citrate, Lactoproteïn, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, sowie auch Spuren von Harnstoff und anderen stickstoffhaltigen Körpern (Lactochrom, Galactin), sowie Cholesterin und Lecithin. Das Mengenverhältniss der Einzelbestandtheile ist kein constantes, es wird in gewissem Grad beeinflusst von der Individualität, dem Alter, der Haltung und Fütterung des Thiers, sowie von der Dauer der Lactation. Bildet die Handelswaare ein Gemisch der Milch mehrerer Kühe, wie es gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, so gleichen sich die kleinen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung meist aus. Nachstehende Zahlen mögen die mittlere und die Grenzzusammensetzung der normalen Kuhmilch illustriren:

					Im Mittel
Wasser	83,65	bis	90,0	Proc.	87,25 Proc.
Fett	2,80	„	4,5	„	3,50 „
Caseïn	3,0	„	5,0	„	3,50 „
Lactalbumin	0,3	„	0,6	„	0,40 „
Milchzucker	3,0	„	5,5	„	4,60 „
Asche	0,6	„	0,8	„	0,75 „
Trockensubstanz	10,0	„	16,35	„	12,75 „

Von diesen Bestandtheilen findet sich das Caseïn, das Lactalbumin, der Milchzucker und die Aschenbestandtheile in der Milch im gelösten Zustand, während das Fett in Gestalt von mikroskopisch kleinen Tröpfchen, deren Durchmesser zwischen 0,0016 und 0,01 mm schwankt, darin emulsionsartig suspendirt ist. Unter dem Mikroskop erscheint daher die Milch als ein klares Liquidum, in welchem zahllose, stark lichtbrechende, klare Kügelchen von ungleicher Grösse sich befinden. Die Meinungen über den Bau der Fettkügelchen sind getheilt. Während von der einen Seite behauptet wird, dass die Milchkügelchen von einer sehr feinen, unsichtbaren Membran eingeschlossen sind, wird letzteres von der anderen Seite in Abrede gestellt und angenommen, dass die Fettkügelchen durch Molecularattraction nur von einer Schicht Caseïnlösung umgeben und hierdurch am Zusammenfliessen verhindert werden. Für erstere Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, dass man der Milch durch Schütteln mit Aether das Fett nicht entziehen kann, für letztere dagegen, dass die Fettentziehung eine vollständige ist, wenn man dem Aether $^1/_4$ Vol. Alkohol zusetzt.

In Anbetracht des Umstands, dass die Milch, eines der wichtigsten Nahrungsmittel des Menschen, sehr häufig den Gegenstand von Fälschungen

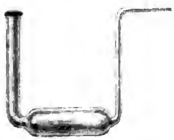
bildet, soll in Nachstehendem sowohl die chemische Analyse derselben, als auch deren Prüfung und Werthschätzung, unter Berücksichtigung der Bedürfnisse der Marktcontrole, in gedrängter Kürze einer Besprechung unterworfen werden.

a) Bestimmung der Einzelbestandtheile der Milch.

Soll die Analyse der Milch auch wirklich die Zusammensetzung derselben ergeben, so ist schon auf die Probenahme der Milch Werth zu legen. Handelt es sich nur um ein Quantum Milch, welches zur Untersuchung übergeben wird, so hat man dasselbe, ehe man die zur Analyse zu verwendenden Proben davon nimmt, durch tüchtiges Schütteln sorgfältig zu mischen. Soll die Milch untersucht werden, welche von einer Kuh während eines ganzen Tages producirt wird, so sind Proben der zu den verschiedenen Tageszeiten gewonnenen Milchmengen mit einander in dem Verhältniss zu mischen, in welchem die einzelnen Milcherträge zu den verschiedenen Tageszeiten zu einander standen.

1. Trockensubstanz. Um den Trockensubstanzgehalt der Milch, d. h. die Summe der in derselben enthaltenen nicht flüchtigen Bestandtheile mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, fülle man ein Liebig'sches Trockenröhrchen (Fig. 103) etwa zu ein Drittel mit ausgeglühtem und im Exsiccator erkalteten Seesand an, wäge alsdann den Apparat mit Inhalt genau, lasse hierauf etwa 5 ccm einer Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Milch durch den weiteren Schenkel des Röhrchens auf den Sand fliessen, wäge abermals und trockne endlich die Masse im Wasser- oder Luftbad bei 100° C. in einem Strom trocknen Wasserstoffgases, welchen man durch den engeren Schenkel des Trockenröhrchens einleitet, vollkommen aus. Nach dem Erkalten der eingetrockneten Masse in einem trocknen Luftstrom werde das Trockenröhrchen gewogen, die Operationen zur Erzielung eines constanten Gewichts wiederholt und schliesslich aus der Gewichtszunahme des Röhrchens, unter Berücksichtigung der angewendeten Milchmenge, der Trockensubstanzgehalt berechnet.

Fig. 103.



In einfacherer und doch für die Praxis genügend genauer Weise lässt sich der Trockensubstanzgehalt der Milch auch in der Weise bestimmen, dass man in einem flachen, gewogenen Tiegel 1 bis 1,5 g Milch im Wasserbad eindampft und den Rückstand dann bei 100° C. bis zum constanten Gewicht trocknet, oder dass man in ein sehr dünnwandiges Glasschälchen, sogenanntes Hofmeister'sches Schälchen, etwa 10 g ausgeglühten, im Exsiccator erkalteten Seesands bringt, Schälchen nebst Inhalt wägt, hierauf so viel Milch hineinschüttelt, als der Sand aufzusaugen vermag, abermals wägt und die Mischung zunächst im Wasserbad, dann im Luftbad bei 100° C. bis zum constanten Gewicht trocknet.

Ein sehr bequemes Verfahren zur Bestimmung von Trockensubstanz und Fett ist das folgende, von Th. Dietrich angegebene: Filtrirpapier wird in etwa 27 cm lange und 10 cm breite Streifen geschnitten, über einen soliden Holzcylinder von 30 mm Durchmesser fest gewickelt und hierdurch eine 7 bis 8 cm hohe, unten geschlossene Papierhülse hergestellt (vergl. S. 1674). Hierauf fertigt man in gleicher Weise eine Hülse von Watte, die genau in die Papierhülse hineinpasst, indem man von bester, entfetteter Verbandwatte

dem Papier entsprechend lange und breite Streifen schneidet, diese um einen Cylinder von etwa 20 mm Durchmesser **sehr fest** aufwickelt, unten zu einem Zipfel zusammendreht und diese Hülse dann mittelst des Holzcylinders in die Papierhülse einfügt. Durch mehrmaliges Aufstossen des Holzcylinders wird die am Boden befindliche Watte fest zusammengepresst und so ein **dichter Boden** von Watte gebildet. Nach dem Herausziehen des Holzcylinders resultirt ein Hohlcylinder, dessen Watteschicht 4 bis 5 mm stark ist. Nachdem dieser Hohlcylinder noch zur Hälfte lose mit Watte gefüllt ist, wird derselbe im Wägegläschen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht (A) getrocknet. In einem Wägegläschen wägt man alsdann 15 bis 20 g der gut umgeschüttelten Milch genau ab, giesst dieselbe (15 bis 18 g) vorsichtig in die Wattehülse und wägt das entleerte Gläschen zurück. Die mit Milch beschickte Hülse stellt man auf ein kleines Glasschälchen mit flachem Boden und mit diesem in einen Trockenschrank von 60 bis 80° C. Ist die Milch verdampft, so trocknet man schliesslich bei 100° C. im Wägegläschen bis zum constanten Gewicht (B) und ermittelt nach dem Erkalten die Trockensubstanz aus der Differenz (B — A). Ist die Wattehülse sorgfältig angefertigt, so sickert beim Trocknen keine Milch hindurch.

Wenig empfehlenswerth ist das Verfahren von **Adam**, nach welchem man zur Trockensubstanz- und Fettbestimmung etwa 5 g Milch in eine zuvor bei 100 C. bis zum constanten Gewicht getrocknete Papierrolle aufsaugen lässt.

2. **Caseïn.** Zur Bestimmung des Caseïns verdünne man 20 bis 25 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Milch mit der 15- bis 20fachen Menge Wasser, füge dann **in der Kälte**, unter Umrühren, tropfenweise stark verdünnte Essigsäure zu, bis sich das Caseïn als flockiger Niederschlag abscheidet, und leite hierauf noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen Strom von Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit. Das abgeschiedene Caseïn + Fett werde sodann auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst mit Wasser, hierauf mit absolutem Alkohol und endlich mit Aether so lange ausgewaschen, bis bei der Verdunstung des Filtrats kein Rückstand mehr verbleibt, und schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Vollständiger als durch Auswaschen mit Aether lässt sich das Fett entfernen, wenn man das mit Wasser und Alkohol gewaschene Caseïn in einem Kölbchen mit Aether digerirt und es alsdann auf das ursprüngliche Filter zurückbringt, oder wenn man Filter nebst Inhalt nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol im **Soxhlet**'schen Fettextractionsapparat (s. unten) mit Aether auszieht.

Nach **Weyl** kann das Caseïn auch bestimmt werden, indem man 20 ccm Milch mit 60 ccm Wasser verdünnt, der Mischung unter Umrühren 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1000) zufügt und nach mehrstündigem Stehen dann, wie oben erörtert ist, verfährt.

3. **Lactalbumin.** Das in der Milch enthaltene Lactalbumin befindet sich in dem Filtrat des nach obigen Angaben **kalt** abgeschiedenen Caseïns. Um es zu bestimmen, wird das Filtrat aufgekocht und das abgeschiedene Coagulum alsdann ebenso wie das Caseïn zur Wägung gebracht.

4. **Gesammtmenge der Albuminate.** Durch Essigsäure, selbst unter Anwendung von Wärme, wird ein kleiner Theil der in der Milch enthaltenen Eiweisskörper, das sogenannte **Lactoproteïn**, nicht gefällt. Handelt es sich daher um eine Bestimmung der Gesammtmenge der Albuminate, so ist diesem Umstand dadurch Rechnung zu tragen, dass man die in der Milch enthaltenen Eiweisskörper nicht durch Essigsäure, sondern durch frisch gefälltes Kupferhydroxyd abscheidet. Zu diesem Zweck fügt man nach **Ritthausen** zu 10 ccm

Milch, die auf 200 ccm verdünnt sind, zunächst 5 ccm Kupfersulfatlösung (63,5 g Kupfersulfat zu 1000 ccm Lösung), hierauf einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung und alsdann unter Umschwenken tropfenweise so viel Aetzalkalilösung (50 g Kalihydrat in 1000 ccm Wasser) zu, dass die Mischung neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagirt, mithin die vorübergehend durch die Anwesenheit des Phenolphtaleïns eintretende Rothfärbung eben noch wieder verschwindet. In keinem Fall darf die Flüssigkeit alkalisch reagiren, da beim geringsten Alkaliüberschuss ein Theil des ausgeschiedenen Caseïnkupfers wieder in Lösung geht und die Flüssigkeit trübe bleibt, während im entgegengesetzten Fall rasches Absetzen des Niederschlags und vollständige Klärung erfolgt. Ist letztere Erscheinung eingetreten, so filtrirt man den Niederschlag durch ein gewogenes Filter von der völlig klaren und farblosen Flüssigkeit ab, wäscht ihn zunächst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und endlich zur vollständigen Entfernung des mit niedergerissenen Fetts mit Aether (vergl. Caseïnbestimmung). Der auf diese Weise resultirende Niederschlag, welcher die Gesammtmenge der Proteïnsubstanzen gebunden an Kupferoxyd enthält, wird hierauf bei 125° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, nach dem Erkalten gewogen, dann vorsichtig bei Luftzutritt bis zur vollständigen Verbrennung der Proteïnsubstanzen geglüht und das Gewicht des zurückbleibenden, kohlefreien Kupferoxyds von dem des Proteïn-Kupferoxyds abgezogen. Die Differenz beider Gewichte entspricht der Menge von Proteïnstoffen, welche in 10 ccm der angewendeten Milch enthalten war. Um die 10 ccm Milch in Gramme umzurechnen, nimmt man als durchschnittliches specifisches Gewicht derselben 1,03 an, setzt also 10 ccm Milch = 10,3 g. Die Menge des in obigem Proteïn-Kupferoxydniederschlag enthaltenen Proteïns kann auch durch Ermittlung des Stickstoffgehalts desselben nach Kjeldahl (s. S. 13) und Multiplication dieses Werths mit 6,25 bestimmt werden.

5. Stickstoff. Um den Stickstoffgehalt der Milch zu ermitteln, dampft man 20 g davon unter Zusatz von etwas ausgeglühtem Seesand in einem sehr dünnwandigen Glasschälchen (Hofmeister'sches Glasschälchen) im Wasserbad zur Trockne ein, zerdrückt das Glasschälchen sammt Inhalt in einem Mörser, mischt es mit Natronkalk und bestimmt den Stickstoff nach der Methode von Will und Varrentrapp (s. S. 12). Oder man verdampft 20 g Milch in einem Kölbchen fast zur Trockne und bestimmt in dem Rückstand den Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 13). Der ermittelte Stickstoff, multiplicirt mit 6,25, ergiebt dann annähernd ebenfalls den Gesammtgehalt an Eiweisskörpern (Caseïn + Lactalbumin + Lactoproteïn).

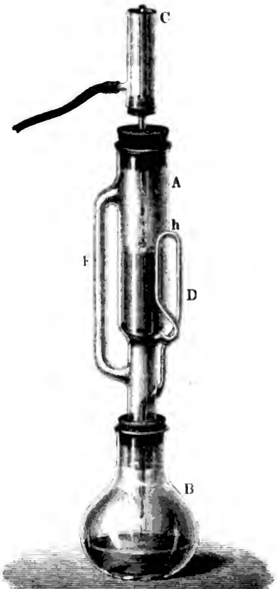
6. Fettgehalt. Zur Bestimmung des Fettgehalts der Milch dient entweder die nach 1. erhaltene Trockensubstanz, d. h. die mit Sandzusatz oder in der Wattehülle (nach Dietrich) gewogenen Rückstände, oder direct eine Probe der ursprünglichen Milch.

Im ersteren Fall extrahirt man die mit Sand eingedampfte Milch oder die in der Wattehülle gewogene Trockensubstanz (soll nur das Fett und nicht auch die Trockensubstanz ermittelt werden, so genügt natürlich das Austrocknen bei 60 bis 80° C.) in einem geeigneten Extractionsapparat mit Aether, verdunstet dann das Lösungsmittel und wägt das zurückbleibende Fett. Von den Extractionsapparaten, welche hierzu Verwendung finden, ist der von Soxhlet construirte (Fig. 104 a. f. S.*) der zweckentsprechendste. Die mit Sand

*) Die neueren, nach Dietrich construirten Apparate haben keine Korkverschlüsse, sondern bei ihnen ist der Kühler *C* und der Extractionsapparat *A* mit einem Glasansatz versehen, der in die entsprechenden Theile eingeschliffen ist.

eingedampfte (vergl. oben 1.) und hierauf sammt dem Hofmeister'schen Schälchen zerriebene Milch wird in eine cylindrische Hülse von Filtrirpapier gefüllt, welche folgendermaassen angefertigt wird: Man rollt um einen cylindrischen Holzkern, dessen Durchmesser etwa 4 mm geringer ist als die Weite des Extractionscylinders *A*, ein Stück Filtrirpapier zweimal herum, lässt dasselbe an der ebenen Basis des Holzcylinders etwa 15 mm über den Rand des Holzstücks überstehen, bricht diesen überstehenden Theil derartig um, wie man ein Packet schliesst, und ebnet den auf diese Weise gebildeten Boden der Hülse durch kräftiges Aufdrücken. Der Aether filtrirt durch eine derartige Papierhülse, deren Boden man noch mit etwas fettfreier Watte bedecken kann, ebenso klar wie durch ein gewöhnliches Filter. Nach dem Einfüllen der zu extrahirenden Masse legt man etwas fettfreie Watte auf dieselbe, um ein Herausschleudern des Pulvers durch die einfallenden Aethertropfen zu verhindern. Damit die am Boden des Extractionscylinders *A* befindliche Heberöffnung durch die Hülse nicht verschlossen werde, stellt man letztere auf ein Stück Drahtnetz oder auf einen 3 bis 4 mm breiten Blechring, und zwar derartig, dass der obere Rand der Papierhülse sich wenigstens 3 mm unter dem höchsten Punkt *h* der Heberkrümmung befindet, da anderenfalls der Rand der Hülse Fett zurückhält. Es ist ferner zu beachten, dass der in dem Kühler *C* wieder condensirte Aether immer in die Hülse tropfe. Den derartig hergerichteten Apparat verbindet man alsdann mit dem genau gewogenen, trocknen Kölbchen *B*, welches etwa 25 ccm wasserfreien, vollständig flüchtigen Aethers enthält, giesst hierauf in den Extractionscylinder *A* noch so viel Aether, dass er durch den Heber überfliesst, und stellt dann das Kölbchen in Wasser von 60 bis 70° C. oder auf ein mässig erwärmtes Wasserbad, nachdem der Apparat mit einem Rückflusskühler mit etwas weitem Kühlrohr oder noch zweckmässiger mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler in Verbindung gebracht ist. Sobald aus dem Kölbchen so viel Aether nach *A* überdestillirt ist, dass letzterer das Niveau *h* erreicht hat, fliesst derselbe, nach Auflösung des zu extrahirenden Fetts durch den Heber *D* nach dem Kölbchen zurück, um von dort von Neuem nach *A* überzudestilliren und die auszuziehende Masse abermals zu entfetten. Wird das Kölbchen *B* constant auf 60 bis 70° C. erwärmt, so wird die zu extrahirende Substanz in einer halben bis einer Stunde durch die intermittirende Wirkung des Hebers *D* 12- bis 14mal mit Aether

Fig. 104.



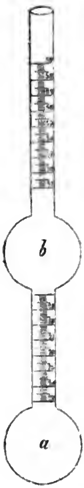
regelrecht ausgelaugt. Zur grösseren Sicherheit setzt man das Extrahiren zwei bis drei Stunden lang fort. Von der in dem Kölbchen *B* befindlichen Fettlösung wird schliesslich der Aether verjagt, der Rückstand ein bis zwei Stunden bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Sollte die Milch mit Sand nicht in einem Hofmeister'schen, sondern in einem gewöhnlichen Schälchen eingedampft sein, so ist der Verdampfungsrückstand sorgfältig herauszukratzen und das Schälchen mehrfach mit Aether nachzuspülen, welchen man dann in den Extractionscylinder *A* eingiesst.

Die Wattehüllen, welche die zu extrahirende Trockensubstanz enthalten, können direct in den Soxhlet'schen Apparat eingesetzt werden.

Um den Fettgehalt direct in der zu untersuchenden Milch zu ermitteln, empfiehlt sich bei Einzelbestimmungen das einfache und zugleich sehr exacte Verfahren von Schmid-Bondzynski, bei Massenbestimmungen (Molkereibetrieb) das aräometrische Verfahren von Soxhlet oder noch mehr das acid-butyrometrische Verfahren von Gerber.

Fig. 105.



Zur Ermittlung des Fettgehalts der Milch nach Schmid-Bondzynski dient der durch Fig 105 illustrirte, in den Handlungen chemischer Utensilien, zum Preise von 1,50 Mk. erhältliche Apparat. In die Kugel *a* desselben bringt man mit Hülfe einer Pipette 10 ccm der vorher gut durchgeschüttelten Milch, sowie 10 ccm rauchender Salzsäure (vom specif. Gewicht 1,19) und erhitzt diese Mischung auf dem Drahtnetz, bis das ausgeschiedene Caseïn gelöst ist und die Mischung durch entweichende Gasblasen in lebhaftes Aufwallen geräth. Da diese Operation nur etwa eine Minute in Anspruch nimmt, so hält man den Apparat direct mit der Hand auf dem erhitzten Drahtnetz. Die etwas bräunlich gefärbte, durch die ausgeschiedenen Fetttröpfchen schwach getrübte Flüssigkeit wird hierauf auf etwa 40° C. abgekühlt, das Rohr soweit mit Aether gefüllt, dass der oberste Theilstrich der Scala noch nicht erreicht wird, das Rohr dann mit einem guten Korkstopfen fest verschlossen und der Inhalt fünf Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach Verlauf einer halben Stunde liest man das Volum der klaren Aetherfettschicht ab, indem man an der Scala oben und unten je den unteren Meniscus berücksichtigt und die Differenz beider Ablesungen als das gesuchte Volumen notirt. Von dieser Aetherfettschicht misst man hierauf mit einer Pipette vorsichtig 20 ccm ab, bringt dieselben in ein leichtes, genau gewogenes, trocknes Kölbchen, dunstet den Aether bei mässiger Wärme ab, trocknet das restirende Fett bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und wägt. Die Berechnung des erzielten Resultats ist sehr einfach. Angenommen, die Aetherfettschicht habe bei der Ablesung oben 53,4 und unten 24,6 ergeben, das Volumen derselben habe also 53.4 — 24,6 = 28,8 ccm betragen und das aus 20 ccm dieser Aetherfettlösung gewonnene Milchfett habe 0,223 g gewogen, so enthielten die gesammten 28,8 ccm Aetherfettlösung 0,321 g Fett:

$$20 : 0{,}223 = 28{,}8 : x; \quad x = 0{,}321.$$

10 ccm Milch (= 10,3 g) enthalten somit 0,321 g Fett = 3,11 Proc.

$$10{,}3 : 0{,}321 = 100 : x; \quad x = 3{,}11.$$

Das Soxhlet'sche aräometrische Verfahren beruht darauf, dass beim Schütteln gemessener Mengen von Milch, Kalilauge und Aether das Fett

vollständig in den Aether hineingeht und sich in Folge dessen die Concentration dieser Aetherfettlösung, bezüglich der Fettgehalt derselben, direct durch eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichts ermitteln lässt. Zu diesem Zweck werden 200 ccm Milch mit 10 ccm Kalilauge von 1,26 bis 1,27 specif. Gewicht und 60 ccm wasserhaltigen Aethers geschüttelt, die klar abgesetzte Aetherfettlösung dann mit Hülfe eines Kautschukgebläses in einen Cylinder gedrückt, in welchem sich ein Aräometer befindet und mit diesem, bei 17,5° C. das specifische Gewicht der Aetherfettlösung ermittelt. Mit Hülfe von Tabellen, welche dem Apparat, im Verein mit einer genauen Beschreibung der Handhabung desselben, beigegeben sind, kann man schliesslich den Fettgehalt der Milch, der dem abgelesenen specifischen Gewicht entspricht, direct finden. Der Preis eines derartigen, unter Umständen jedoch ziemlich viel Aether consumirenden Apparats stellt sich auf 55 Mk.

Fig. 106.



Nach dem sehr schnell und dabei durchaus exact arbeitenden Gerber'schen acid-butyrometrischen Verfahren bringt man in ein besonderes, mit Scala versehenes Röhrchen 10 ccm Schwefelsäure von 1,820 bis 1,825 specif. Gewicht, 1 ccm Amylalkohol und 11 ccm Milch, verschliesst das Röhrchen mit einem Kautschukstopfen und schüttelt die Mischung um. Nachdem das Röhrchen noch einige Minuten lang in Wasser von 60 bis 70° C. eingetaucht gewesen ist, wird es dreimal je zwei bis drei Minuten lang in der Kreisel-Centrifuge ausgeschleudert, von Neuem einige Minuten in Wasser von 60 bis 70° C. eingetaucht und alsdann der Fettgehalt der untersuchten Milch direct an der Scala abgelesen. In dieser Kreisel-Centrifuge, welche auch zur Wasserbestimmung in der Butter und zu anderen Zwecken dienen kann, können gleichzeitig 8 bis 24 Milchproben ausgeschleudert werden. Der Preis einer solchen Centrifuge, einschliesslich der zur Milchfettbestimmung erforderlichen Röhrchen, ist ein verhältnissmässig hoher: 75 bis 80 Mk.

Ueber weitere Methoden der Fettbestimmung in der Milch s. unten.

7. Rahmgehalt. Um die Rahmmenge zu bestimmen, welche eine Milch abzuscheiden im Stande ist, füllt man dieselbe in einen 4 cm weiten, 100 ccm fassenden, graduirten Cylinder, lässt sie 24 Stunden bei mittlerer Temperatur (15° C.) stehen und sieht dann zu, wie viel Raumtheile Rahm sich auf der Milch befinden. Gewöhnlich benutzt man zu diesem Zweck das Cremometer von Chevalier (Fig. 106), welches, bis zum Nullpunkt mit Milch angefüllt, direct gestattet, die Raumtheile Rahm an der darin befindlichen Scala abzulesen. Gute ganze Milch scheidet gewöhnlich 10 bis 14 Proc., Marktmilch 6 bis 8 Proc. Rahm ab. Die Bestimmung der Rahmmenge hat für die Beurtheilung der Milch nur einen untergeordneten Werth, da ein hoher

Rahmgehalt nicht mit Sicherheit auch einen hohen Fettgehalt bedingt und umgekehrt.

8. Milchzucker. Ueber die quantitative Bestimmung des Milchzuckers in der Milch s. S. 861.

9. Asche. Zur Bestimmung des Aschengehalts dampft man 25 g der zu prüfenden Milch in einem Platintiegel oder besser in einem flachen Platinschälchen nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure im Wasserbad zur Trockne ein, verkohlt den Rückstand vollständig, zieht die verkohlte Masse mehrmals mit heissem Wasser aus und giesst jedesmal die erzielte Lösung von der Kohle klar ab. Die im Tiegel verbleibende Kohle wird alsdann nach abermaligem Trocknen durch starkes Glühen weiss gebrannt, hierauf der wässerige Auszug nach und nach zugesetzt, verdampft, der Rückstand schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die directe Einäscherung der eingedampften Milch liefert häufig ungenaue Resultate, da durch die hohe Temperatur, welche die Verbrennung der ausgeschiedenen Kohle erfordert, etwas Chlornatrium verflüchtigt wird.

b) Abgekürzte Milchanalyse.

Für die polizeiliche Controle der Marktmilch ist es nothwendig, die Milch mittelst Methoden zu prüfen, welche, unbeschadet der Genauigkeit, innerhalb sehr kurzer Zeit, und zwar möglichst ohne Laboratorium und ohne Schulung in chemischen Arbeiten ausgeführt werden können. Die in diesem Sinn brauchbaren Methoden bestehen in einer Prüfung der Reaction, einer Bestimmung des specifischen Gewichts und weiter in einer Ermittlung des Fettgehalts.

1. Reaction. Wie bereits S. 1670 erwähnt, ist die Reaction der Milch eine amphotere, d. h. normale Milch verändert sowohl empfindliches blaues, als auch empfindliches rothes Lackmuspapier. Wendet man nur violett gefärbtes Lackmuspapier (s. S. 1606) zur Prüfung an, so wird dieses durch normale Milch keine Veränderung erleiden.

2. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht der normalen Milch schwankt bei 15° C. zwischen 1,029 und 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317; das specifische Gewicht der abgerahmten oder sogenannten blauen Milch schwankt zwischen 1,0325 und 1,0365, es beträgt im Mittel 1,0345. Wird die Milch mit Wasser verfälscht, so muss sie eine Erniedrigung des specifischen Gewichts erleiden, wird sie dagegen mehr oder minder stark abgerahmt, so muss das specifische Gewicht eine Erhöhung erfahren. In beiden Fällen wird also eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichts wesentliche Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Milch liefern. Die durch Wasserzusatz bedingte Verminderung des specifischen Gewichts beträgt für normale und für abgerahmte Milch:

	Normale Milch	Abgerahmte Milch
rein	1,029 bis 1,033	1,0325 bis 1,0365
1/10 Wasser . .	1,026 „ 1,029	1,029 „ 1,0325
2/10 „ . .	1,023 „ 1,026	1,026 „ 1,029
3/10 „ . .	1,020 „ 1,023	1,0225 „ 1,026
4/10 „ . .	1,017 „ 1,020	1,0195 „ 1,0225
5/10 „ . .	1,014 „ 1,017	1,016 „ 1,0195

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Milch wird nur dann unmittelbar keinen Anhalt liefern, wenn gleichzeitig Abrahmung und Ver-

dünnung mit Wasser stattgehabt hat. Eine solche, nach zwei Richtungen hin verfälschte, unter Umständen das normale specifische Gewicht zeigende Milch wird sich jedoch, abgesehen von dem niedrigen specifischen Gewicht der blauen Milch, welche dieselbe nach der Abrahmung liefert, leicht durch das Aeussere, die bläulichweisse Farbe und durchscheinende Beschaffenheit, zu erkennen geben. Letzteres wird sich besonders bemerkbar machen, wenn man einen Tropfen auf einen geschwärzten Untergrund fallen lässt und die Färbung desselben mit der eines Tropfens normaler Milch vergleicht. Unter Berücksichtigung dieses Umstands erscheint die Milch als verdächtig, wenn sich ihr specifisches Gewicht bei 15° C. wesentlich von 1,0317 entfernt, sie ist mit hoher Wahrscheinlichkeit als gefälscht zu betrachten, wenn ihr specifisches Gewicht bei 15° C. unter 1,029 oder über 1,033 beträgt. Findet sich bei der Marktcontrole eine Milch, welche bei 15° C. ein unter oder über jenen Grenzzahlen liegendes specifisches Gewicht zeigt, so ist dieselbe von Seiten des Controlirenden zu beanstanden und von derselben eine etwas grössere Probe behufs weiterer Untersuchung, besonders behufs Bestimmung des Fettgehalts zu entnehmen.

Fig. 107.



Zur Ermittlung des specifischen Gewichts der Milch kann jedes genau gearbeitete Aräometer, ebenso auch das Pyknometer und die Mohr'sche Wage dienen. Das verbreitetste und besonders für die Marktcontrole geeignete derartige Instrument ist das Lactodensimeter von Quevenne und Müller (Fig. 107). Letzteres ist ein Aräometer, an welchem sich die specifischen Gewichte von 1,014 bis 1,042 direct ablesen lassen. Auf der Scala desselben sind jedoch nur je die zweite und dritte Decimale verzeichnet, so dass also die Zahlen 14 bis 42 einem specifischen Gewicht von 1,014 bis 1,042 entsprechen. Da sich indessen das specifische Gewicht der Milch mit der Temperatur derselben ändert, so ist letztere gleichzeitig mit jeder specifischen Gewichtsbestimmung zu ermitteln und alsdann das gefundene specifische Gewicht auf die Normaltemperatur von 15° C. zu reduciren. Bei den neueren Lactodensimetern befindet sich das Thermometer in dem Aräometer selbst, anderenfalls ist die Temperatur der Milch gesondert mittelst eines empfindlichen Thermometers zu messen. Die Reduction des ermittelten specifischen Gewichts auf Normaltemperatur von 15° C. geschieht nach den nachstehenden, von Chr. Müller für ganze und für abgerahmte Milch bearbeiteten Tabellen I, II (s. S. 1680 u. f.). Der Gebrauch derselben ist sehr einfach. Hatte man z. B. ganze Milch bei 20° C. untersucht und an dem Lactodensimeter 30 Grade, entsprechend einem specifischen Gewicht von 1,030, abgelesen, so findet man in der durch die Zahl 30 bezeichneten Horizontalspalte der Correctionstabelle, wenn man von links nach rechts bis zu der Stelle vorwärts geht, an welcher sie von der mit 20 überschriebenen Verticalspalte geschnitten wird, die Zahl 31,2, welche dem specifischen Gewicht der untersuchten Milch bei 15° C. 1,0312 entspricht. Eine ungefähre Correction kann man dadurch vornehmen, dass man für jeden Grad über 15° C. den abgelesenen Scalentheilen 0,2 zuzählt, für jeden Grad

unter 15° C. dagegen 0,2 abzieht. Für obiges Beispiel würde sich somit ergeben $30 + 5 \times 0{,}2 = 31$ oder ein specifisches Gewicht von 1,031 bei 15° C.

Bei der Ermittlung des specifischen Gewichts der Milch ist das trockne Lactodensimeter langsam in die in einem etwa 4 cm weiten Cylinder befindliche Milch einzusenken, das Niveau der Milch dann in die Höhe des Auges zu bringen und den mit diesem Niveau zusammenfallenden Theilstrich des Lactodensimeters schiesslich als specifisches Gewicht abzulesen. Die Milch zieht sich gewöhnlich am Lactodensimeter etwas in die Höhe, so dass der fragliche Theilstrich bisweilen dem Auge nicht direct sichtbar ist.

An Stelle des Quevenne-Müller'schen Lactodensimeters dient jetzt auch vielfach das Soxhlet'sche Milcharäometer, dessen Scalentheilstriche weiter aus einander liegen als bei ersterem Instrument.

Fig. 108.



3. Fettgehalt. Die verschiedenen optischen Methoden, welche zur schnellen Bestimmung des Fetts empfohlen sind, basiren darauf, dass einestheils die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr sie Fett enthält, und anderentheils, dass nach dem grösseren oder geringeren Fettgehalt der Milch derselben auch eine grössere oder geringere Menge Wasser zugesetzt werden kann, ehe sie durchscheinend wird. Diese Methoden können jedoch nur einen geringen Anspruch auf Genauigkeit machen, da es der Fettgehalt nicht allein ist, welcher die Undurchsichtigkeit der Milch bedingt, sondern das gelöste Caseïn und Lactalbumin ebenfalls einen gewissen Antheil daran nehmen. Ferner werden zwei Milchsorten von gleichem Fettgehalt nur dann die gleiche Undurchsichtigkeit zeigen, wenn sie in dem gegebenen Raum auch die gleiche Anzahl von Fettkügelchen der verschiedenen Grössen enthalten, eine Bedingung, die bei dem wechselnden Mengenverhältniss zwischen kleinen und grossen Fettkügelchen wohl nur selten erfüllt sein dürfte. Schliesslich bedarf die Benutzung der optischen Milchprüfungsapparate auch ein geübtes Auge, da häufig je nach der Haltung des Apparats und der Natur des Lichts die Undurchsichtigkeit modificirt wird. Zu diesen Apparaten zählen die Lactoskope von Vogel, Donné, Seidlitz, Reischauer, Feser Heusner, Mittelstrass und Anderen.

Genauer als mittelst der optischen Milchprüfungsinstrumente lässt sich der Fettgehalt der Milch durch das Marchand'sche Lactobutyrometer ermitteln. Letzteres beruht auf der Thatsache, dass das Fett der Milch durch Alkohol enthaltenden Aether vollständig entzogen und aus dieser Lösung durch weiteren Alkoholzusatz bis auf einen Bruchtheil wieder abgeschieden wird. Die Menge des abgeschiedenen, noch etwas ätherhaltigen Fetts

I. Correctionstabell[...]

Wärmegrade [...]

Grade am Lactodensimeter	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
14	12,9	12,9	12,9	13,0	13,0	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	[illegible]
15	13,9	13,9	13,9	14,0	14,0	14,1	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	[illegible]
16	14,9	14,9	14,9	15,0	15,0	15,1	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	[illegible]
17	15,9	15,9	15,9	16,0	16,0	16,1	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	[illegible]
18	16,9	16,9	16,9	17,0	17,0	17,1	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	[illegible]
19	17,8	17,8	17,8	17,9	17,9	18,0	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	[illegible]
20	18,7	18,7	18,7	18,8	18,8	18,9	19,0	19,0	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	[illegible]
21	19,6	19,6	19,7	19,7	19,7	19,8	19,9	20,0	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	[illegible]
22	20,6	20,6	20,7	20,7	20,7	20,8	20,9	21,0	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,5	[illegible]
23	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	22,0	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	[illegible]
24	22,4	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23,0	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	[illegible]
25	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	23,9	24,0	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	[illegible]
26	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	24,9	25,0	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	[illegible]
27	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	25,9	26,0	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	[illegible]
28	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	26,9	27,0	27,1	27,2	27,4	27,6	[illegible]
29	27,0	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	[illegible]
30	27,9	28,0	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	[illegible]
31	28,8	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3	29,5	29,6	29,7	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	[illegible]
32	29,7	29,8	29,9	30,0	30,1	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	[illegible]
33	30,6	30,7	30,8	30,9	30,9	31.2	31,3	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32.6	[illegible]
34	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9	32,1	32,2	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	[illegible]
35	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33,0	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34.4	[illegible]

für ganze Milch.

Milch nach Celsius.

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14,0	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15,0	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8
15,0	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	16,8	17,0	17,2	17,4	17,6	17,8
16,0	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
17,0	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20,0
18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21,0
19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22,0
20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23,0
21,0	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26,0	26,3
24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27,0	27,3
25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28,0	28,3
26,0	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
7,0	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,3	29,5	29,7	30,0	30,3	30,6
8,0	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
9,0	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
0,0	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,9
1,0	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
2,0	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
3,0	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36,0	36,3	36,6	36,9	37,3
4,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,1	37,4	37,7	38,0	38,4
5,0	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

II. Correctionstabell

Wärmegrade de

Grade am Lactodensimeter	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	[illegible]
18	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,3	17,3	17,3	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	[illegible]
19	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	[illegible]
20	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	[illegible]
21	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,3	20,3	20,3	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	[illegible]
22	21,1	21,1	21,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,3	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	[illegible]
23	22,0	22,0	22,0	22,0	22,1	22,2	22,3	22,3	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	[illegible]
24	22,9	22,9	22,9	22,9	23,0	23,1	23,2	23,2	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	[illegible]
25	23,8	23,8	23,8	23,8	23,9	24,0	24,1	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	[illegible]
26	24,8	24,8	24,8	24,8	24,9	25,0	25,1	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	[illegible]
27	25,8	25,8	25,8	25,8	25,9	26,0	26,1	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	[illegible]
28	26,8	26,8	26,8	26,8	26,9	27,0	27,1	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	[illegible]
29	27,8	27,8	27,8	27,8	27,9	28,0	28,1	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	[illegible]
30	28,7	28,7	28,7	28,7	28,8	28,9	29,0	29,0	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	[illegible]
31	29,7	29,7	29,7	29,7	29,8	29,9	30,0	30,0	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	[illegible]
32	30,7	30,7	30,7	30,7	30,8	30,9	31,0	31,0	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	[illegible]
33	31,7	31,7	31,7	31,7	31,8	31,9	32,0	32,0	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	[illegible]
34	32,6	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9	32,9	33,0	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	[illegible]
35	33,5	33,5	33,5	33,6	33,7	33,8	33,8	33,9	34,0	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	[illegible]
36	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35,0	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6	[illegible]
37	35,3	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36,0	36,1	36,2	36,3	36,4	36.6	[illegible]
38	36,2	36,3	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37,0	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6	[illegible]
39	37,1	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38,0	38,2	38,3	38,4	38,6	[illegible]
40	38,0	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	[illegible]

ür abgerahmte Milch.

lch nach Celsius.

16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,8
27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31,0
29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32,0
30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33,0
31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35,0	35,2
33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
34,2	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7	36,9	37,2	37,4
35,2	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38,0	38,3	38,5
36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38,0	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41,0	41,3	41,6	41,9
39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41,0	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43,0
40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42,0	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

III. Tabelle,

welche die den abgeschiedenen Zehntel-Cubikcentimeter Aetherfettlösung entsprechenden Fettprocente anzeigt.

Zehntel ccm Aetherfettlös.	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett
1 Zehntel	1,339	12	3,583	23	7,016	34	12,494	45	17,972
1,5	1,441	12,5	3,685	23,5	7,265	34,5	12,743	45,5	18,221
2	1,543	13	3,787	24	7,514	35	12,992	46	18,470
2,5	1,645	13,5	3,889	24,5	7,763	35,5	13,241	46,5	18,719
3	1,747	14	3,991	25	8,012	36	13,490	47	18,968
3,5	1,849	14,5	4,093	25,5	8,261	36,5	13,739	47,5	19,217
4	1,951	15	4,195	26	8,510	37	13,988	48	19,466
4,5	2,053	15,5	4,297	26,5	8,759	37,5	14,237	48,5	19,715
5	2,155	16	4,399	27	9,008	38	14,486	49	19,964
5,5	2,257	16,5	4,501	27,5	9,257	38,5	14,735	49,5	20,213
6	2,359	17	4,628	28	9,506	39	14,984	50	20,462
6,5	2,461	17,5	4,792	28,5	9,755	39,5	15,233	50,5	20,711
7	2,563	18	4,956	29	10,004	40	15,482	51	20,960
7,5	2,665	18,5	5,129	29,5	10,253	40,5	15,731	51,5	21,209
8	2,767	19	5,306	30	10,502	41	15,980	52	21,458
8,5	2,869	19,5	5,483	30,5	10,751	41,5	16,229	52,5	21,707
9	2,971	20	5,660	31	11,000	42	16,478		
9,5	3,073	20,5	5,837	31,5	11.249	42,5	16,727		
10	3,175	21	6,020	32	11,498	43	16,976		
10,5	3,277	21,5	6,269	32,5	11,747	43,5	17,225		
11	3,379	22	6,518	33	11,996	44	17,474		
11,5	3,481	22,5	6,767	33,5	12,245	44,5	17,723		

Tabelle IV.

Der Trockensubstanzgehalt der Milch beträgt (in Gramm für 100 ccm):

Bei einem specif. Gew. der Milch von	Bei einem Fettgehalt der Milch (in Gramm für 100 ccm) von:																
	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6
1,028	9,0	9,3	9,5	9,7	10,0	10,2	10,4	10,7	10,9	11,1	11,4	11,6	11,8	12,1	12,3	12,5	12,8
1,029	9,3	9,5	9,8	10,0	10,2	10,5	10,7	10,9	11,2	11,4	11,6	11,9	12,1	12,3	12,6	12,8	13,0
1,030	9,5	9,8	10,0	10,2	10,5	10,7	10,9	11,2	11,4	11,6	11,9	12,1	12,4	12,6	12,8	13,1	13,3
1,031	9,8	10,0	10,3	10,5	10,7	11,0	11,2	11,4	11,7	11,9	12,2	12,4	12,6	12,9	13,1	13,3	13,6
1,032	10,0	10,3	10,5	10,8	11,0	11,2	11,5	11,7	11,9	12,2	12,4	12,6	12,9	13,1	13,3	13,6	13,8
1,033	10,3	10,6	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2	12,4	12,7	12,9	13,1	13,4	13,6	13,8	14,1
1,034	10,6	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2	12,4	12,7	12,9	13,1	13,4	13,6	13,8	14,1	14,3
1,035	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2	12,4	12,7	12,9	13,2	13,4	13,6	13,9	14,1	14,3	14,6
1,036	11,1	11,3	11,5	11,8	12,0	12,3	12,5	12,7	13,0	13,2	13,4	13,7	13,9	14,1	14,4	14,6	14,8

ist natürlich um so grösser, je fettreicher die angewendete Milch war. Das Lactobutyrometer von Marchand besteht aus einer 37 cm langen und 11 mm gleichmässig weiten, an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre (Fig. 108 a. S. 1679). Von dem geschlossenen Ende ab ist das Rohr durch drei rundum laufende, 10 — M, 20 — Ae und 30 — S bezeichnete Theilstriche in drei gleiche, je 10 ccm fassende Theile getheilt, deren oberste Abtheilung noch eine Theilung in Zehntel-Cubikcentimeter trägt. Zur Untersuchung füllt man das trockne oder mit der zu prüfenden Milch ausgespülte Rohr genau bis zur Marke [10 — M] mit der zu analysirenden zuvor tüchtig durchgeschüttelten Milch, fügt dann genau bis zur Marke [20 — Ae] officinellen Aether zu, verschliesst das Rohr mit einem gut schliessenden Kork und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so dass das Ganze eine gleichmässige Masse bildet. Hierauf fügt man der Mischung Alkohol von genau 92 Vol.-Proc. genau bis zur Marke [30 — S] zu, schüttelt die Flüssigkeit abermals kräftig durch und stellt dann das gut verschlossene Rohr in Wasser von 40° C. Nach 1 bis 2 Minuten schüttelt man dasselbe von Neuem (in verticaler Stellung) tüchtig durch, lässt es dann noch 10 Minuten eingesenkt in Wasser von 40° C. stehen, senkt es hierauf in Wasser von 20° C. ein und wartet mit dem Ablesen, bis das bei der Abkühlung sich noch ausscheidende Fett vollständig aufgestiegen ist und sich mit der bereits vorhandenen Fettschicht vereinigt hat. Aus der Länge der Fettschicht, die man in Zehntel-Cubikcentimetern an der Theilung des Butyrometers direct abliest, ergiebt sich nach vorstehender, von F. Schmidt und B. Tollens bearbeiteten Tabelle III (siehe S. 1684) unmittelbar in Grammen die in 100 ccm der untersuchten Milch enthaltene Fettmenge. Beim Ablesen der Fettschicht ist von dem oberen und unteren Niveau derselben je der untere Meniscus ins Auge zu fassen.

Die mit dem Marchand'schen Lactobutyrometer nach obigen Angaben erzielten Resultate stimmen bei sorgfältiger Arbeit gut mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen überein, wenn es sich um die Untersuchung von ganzer Milch oder von normaler Marktmilch handelt; für abgerahmte Milch ist das Verfahren nicht brauchbar, da die erzielten Resultate nur sehr annähernd dem wirklichen Fettgehalt entsprechen. In sehr fettarmer Milch, sowie in zweifelhaften Fällen ist daher der Fettgehalt der Milch nach den auf S. 1673 u. f. angegebenen Methoden zu ermitteln. Behufs Umrechnung von Cubikcentimetern Milch in Gramme sind 100 ccm = 103 g zu setzen.

Normale ganze Milch, d. h. Milch, wie sie von der Kuh producirt wird, enthalte im Minimum 3 Proc. Fett; normale Marktmilch, gewöhnlich durch Mischen von ganzer Morgenmilch mit theilweise abgerahmter Abendmilch dargestellt, enthalte im Minimum 2,5 Proc., abgerahmte oder blaue Milch im Minimum 0,5 Proc. Fett.

4. Trockensubstanz. Da in der Milch der Trockensubstanzgehalt, das specifische Gewicht und der Fettgehalt in einem ziemlich constanten Verhältnisse zu einander stehen, so lässt sich der Trockensubstanzgehalt, falls letztere beiden Factoren bekannt sind, mit annähernder, jedoch für die Praxis meist genügender Genauigkeit berechnen. Die vorstehende, von Fleischmann und Morgen aufgestellte Tabelle IV ergiebt unmittelbar den Gehalt an Trockensubstanz für die verschiedenen specifischen Gewichte bei 15° C. und die verschiedenen Fettgehalte der Milch. Die zwischen den in der Tabelle angegebenen Zahlen liegenden Werthe, z. B. Fettgehalt von 3,1 Proc. oder specifisches Gewicht von 1,0315, lassen sich leicht berechnen. Für die Umrechnung der Cubikcentimeter Milch der Tabelle in Gramme Milch sind eben-

falls 100 ccm = 103 g zu setzen. Der Trockensubstanzgehalt der ganzen Milch betrage im Minimum 11,5 Proc., der der Marktmilch im Minimum 11 Proc. und der der blauen oder abgerahmten Milch im Minimum 9 Proc.

Zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch kann nach M. Rubner der Umstand dienen, dass beim Aufkochen das in der Milch enthaltene Lactalbumin coagulirt wird, somit durch die üblichen Methoden in der gekochten Milch nicht mehr nachweisbar ist. Zur Ausführung dieser Prüfung versetzt man 10 bis 20 ccm Milch unter Umschütteln mit soviel Kochsalz, dass eine reichliche Menge davon ungelöst bleibt, erwärmt hierauf die Mischung auf 30 bis 40° C. und filtrirt. Tritt beim Aufkochen des klaren Filtrats noch eine Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss ein, so lag ungekochte Milch oder ein Gemisch von ungekochter und gekochter Milch vor, tritt dagegen beim Aufkochen keine Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss ein, so war die fragliche Milch bereits gekocht.

Kranke Milch. Gewisse Krankheiten der Kühe übertragen sich auch auf die Milch derselben. Derartige Milch giebt sich meist durch anormale äussere Eigenschaften: Geruch, Geschmack, Farbe und mikroskopische Beschaffenheit, sowie auch durch abnorme chemische Zusammensetzung (sehr grossen Gehalt an Albuminaten) derselben zu erkennen. Auch die Colostrum-Milch, d. h. die Milch, welche von der Kuh gleich nach dem Kalben producirt wird, ist von wesentlich anderer Zusammensetzung als die normale Milch. Sie ist besonders reich an Albuminaten (5 bis 12 Proc.), ferner zeigen die Fettkügelchen zum Theil die zehnfache Grösse von derjenigen der normalen. Die rothe Milch verdankt ihre Färbung einem geringen Blutgehalt, die blaue Milch einem vielleicht den Rosanilinfarbstoffen nahestehenden Pigment, welches sich anscheinend durch Zersetzung des Caseïns oder Lactalbumins bildet. Die lange, schleimige oder fadenziehende Milch, deren Rahm sich in lange Fäden ziehen lässt, scheint diese Eigenschaft einer anormalen Beschaffenheit der Eiweisskörper zu verdanken. Wässerige Milch, rasch sauer werdende oder sich leicht zersetzende Milch wird meist durch schlechte Fütterung der Kühe oder durch Unsauberkeit bei der Behandlung der Milch bedingt.

Verfälschungen der Milch. Die Fälschung der Milch besteht fast ausschliesslich darin, dass man dieselbe einfach mit Wasser verdünnt, oder dass man sie durch Abrahmung theilweise entfettet und ihr selbst in diesem Zustand unter Umständen noch Wasser zusetzt. Ein Zusatz von Wasser ist unter allen Umständen als eine Fälschung zu betrachten, während eine theilweise Abrahmung nur dann als eine solche anzusehen ist, wenn derartige Milch als ganze Milch verkauft wird, oder wenn die Abrahmung so stark erfolgte, dass die abgerahmte Milch beim Verkauf als Marktmilch wesentlich unter 2,5 Proc. Fett enthält. Diese Fälschungen der Milch lassen sich durch Bestimmung des specifischen Gewichts und des Fettgehalts nach vorstehenden Angaben leicht constatiren. Da der Gehalt der normalen Milch an Sulfaten nur ein sehr geringer ist, so lässt sich häufig auch ein Zusatz von Wasser durch eine vergleichende qualitative Prüfung auf Schwefelsäure erkennen. Die mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers verdünnte Milch ist zu diesem Zweck mit Salzsäure anzusäuern, aufzukochen, das klare Filtrat mit Chlorbaryumlösung zu versetzen und die Mischung einige Zeit stehen zu lassen.

Da die normale Milch frei ist von Nitraten, so giebt der Nachweis von Salpetersäure mittelst Diphenylamin einen werthvollen Anhaltspunkt zur Beur-

theilung, ob eine Fälschung der Milch durch Zusatz von Wasser stattgefunden hat. Der Beweis für eine solche Fälschung kann jedoch nicht ausschliesslich auf den Nachweis der Salpetersäure basirt werden, vielmehr müssen noch andere Beweisgründe (Aeusseres, specifisches Gewicht, Fettgehalt etc.) vorliegen, um einen Zusatz von Wasser mit Sicherheit behaupten zu können.

Zum Nachweis der Salpetersäure kocht man 100 ccm Milch mit 1,5 ccm Chlorcalciumlösung von 20 Proc. auf und filtrirt. 20 mg Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter reiner Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 3 Vol. H^2O) gelöst und diese Lösung mit reiner concentrirter Schwefelsäure zu 100 ccm verdünnt. 2 ccm dieser Diphenylaminlösung werden in ein kleines, weisses Porcellanschälchen gebracht, alsdann lässt man von obigem Milchfiltrat 0,5 ccm tropfenweise in die Mitte der Lösung fallen und das Ganze ohne zu mischen zwei bis drei Minuten ruhig stehen. Erst dann schwenke man das Schälchen gelinde um, überlasse den Inhalt wieder einige Zeit sich selbst und setze diese Operationen fort, bis die bei Gegenwart von Salpetersäure auftretenden intensiv blauen Zonen sich verbreitert haben und schliesslich die ganze Flüssigkeit gleichmässig mehr oder minder intensiv blau erscheinen lassen.

Um sich jedoch von der vollständigen Abwesenheit der Salpetersäure in den angewandten Reagentien, Gefässen etc. zu überzeugen, führe man zuvor unter den gleichen Bedingungen einen blinden Versuch (ohne Milch) aus.

Verfälschungen der Milch durch Zusatz von Stärkekleister, Mehl, Eiweiss, Zucker, Kalbsgehirn, Kreide, Gyps, Gummi, Dextrin, Traganth kommen jedenfalls, wenn sie überhaupt vorkommen, nur ganz vereinzelt vor, da einigermaassen beträchtliche Zusätze dieser Stoffe schon die äussere Beschaffenheit der Milch verändern. Conservirende Zusätze, wie Kalium- oder Natriumbicarbonat, Borax, Borsäure, Conservesalz (die eingedampfte Lösung von 5 Thln. Chlornatrium, 3 Thln. Kaliumnitrat und 2 Thln. Borsäure), Chlornatrium etc. lassen sich theils durch die Veränderung der Reaction, theils durch die Vermehrung des Aschengehalts der Milch, bezüglich eine qualitative Prüfung der Asche selbst erkennen. Ein Zusatz von Stärkekleister oder von Mehl lässt sich sowohl durch eine mikroskopische Prüfung, als auch durch verdünnte Jodlösung: Blaufärbung —, nachweisen. Letztere Prüfung kann direct mit der 1 : 20 verdünnten Milch, besser jedoch in dem Filtrat, welches nach dem Ansäuern mit Essigsäure, Aufkochen und Filtriren resultirt, ausgeführt werden. Die Jodlösung ist in solcher Menge zuzusetzen, dass die anfänglich wieder verschwindende gelbliche Färbung constant bleibt. Der Nachweis von Salicylsäure in der Milch ist nach Abscheidung der Albuminate in ähnlicher Weise wie im Harn zu bewirken (s. S. 995).

Ein Zusatz von Natriumcarbonat und auch von Natriumbicarbonat kann häufig dadurch erkannt werden, dass man 10 ccm der aufgekochten Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) mischt. Bei Gegenwart dieser Salze tritt eine Rosafärbung der Mischung ein. Zum Vergleich führe man die gleiche Reaction mit normaler Milch aus.

Condensirte Milch. Um der Milch eine grössere Haltbarkeit zu verleihen und sie hierdurch transportfähiger zu machen, wird dieselbe mit oder ohne Zusatz von Rohrzucker im Vacuum bis zur Honigconsistenz (auf $^1/_3$ bis $^1/_5$ des ursprünglichen Volums) eingedampft. Die eingedickte Milch wird alsdann in Blechbüchsen gefüllt, welche im Wasserbad auf 100° C. erwärmt und dann luftdicht zugelöthet werden. Die mittlere Zusammensetzung guter condensirter Milch ist:

	ohne Rohrzucker	mit Rohrzucker
Wasser	50,3	25,0
Caseïn und Albumin	15,5	12,2
Fett	14,0	10,8
Milchzucker	17,6	13,5
Asche	2,6	2,5
Rohrzucker	—	36,0

Zur Untersuchung der condensirten Milch löst man 20 bis 25 g einer Durchschnittsprobe zu 100 ccm in Wasser auf und untersucht diese Lösung nach jedesmaligem, tüchtigem Durchschütteln wie gewöhnliche Milch. Für condensirte Milch, die aus ganzer Milch bereitet ist, ist es charakteristisch, dass der Gehalt an Caseïn annähernd gleich dem an Fett ist, oder der Gehalt an Caseïn + Albumin zu dem an Fett annähernd im Verhältniss von 11 : 10 steht; wird dagegen zur Herstellung condensirter Milch mehr oder minder abgerahmte Milch verwendet, so ist naturgemäss jenes Verhältniss ein wesentlich anderes.

Die Bestimmung von Milch- und Rohrzucker in der mit Rohrzucker eingedampften Milch ist nur mit annähernder Genauigkeit ausführbar. Ist nur Milchzucker vorhanden, so dient zur Bestimmung desselben eine Lösung von 10 g condensirter Milch zu 250 ccm, welche, wie S. 861 erörtert ist, von Eiweisskörpern zuvor befreit wird. Der Milchzuckergehalt dieser Lösung, von der 5 ccm = 0,2 g condensirter Milch sind, kann alsdann gewichts- oder maassanalytisch, wie S. 862 und 863 angegeben ist, ermittelt werden. Ist dagegen Milch und Rohrzucker in der condensirten Milch enthalten, so berechnet man die Menge des Milchzuckers aus der des Fettes oder Caseïns (3,5 Thle. Fett oder Caseïn = 4,5 Thln. Milchzucker) und ermittelt dann die Menge des Rohrzuckers aus der Differenz von 100 und der Summe der übrigen Bestandtheile, in Procenten ausgedrückt.

Sterilisirte Milch. Um die Milch keimfrei und hierdurch für längere Zeit haltbar zu machen, lässt man dieselbe, zur Beseitigung von Schmutztheilen, Centrifugalmaschinen passiren, erhitzt sie dann im strömenden Wasserdampf, unter fortwährendem Umrühren, auf 102 bis 103° C., füllt sie hierauf in sterilisirte Flaschen, erhitzt darin die Milch zunächst auf 100° C. und nach dem Schliessen der Flaschen noch zwei Stunden lang auf 102 bis 103° C. In der auf diese Weise sterilisirten Milch ist kein Lactalbumin mehr in Lösung (vergl. gekochte Milch, S. 1687).

S. Leimgebende Gewebe und Leimarten.

(Albuminoïde.)

In dem Organismus aller, besonders der höheren Thiere, finden sich gewisse organisirte, an sich in kaltem und heissem Wasser unlösliche Gebilde, welche die Eigenschaft besitzen, durch anhaltendes Kochen mit Wasser ihre organisirte Structur zu verlieren und in Leimsubstanzen überzugehen, d. h. sich in Körper zu verwandeln, die in ihrer Zusammen-

setzung und in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Eiweissstoffen zeigen, sich jedoch in heissem Wasser lösen und beim Erkalten dieser Lösung eine homogene, klebrige, elastische Gallerte liefern. Die Ursache und die näheren Bedingungen, unter denen jene organisirten Gebilde, die sogenannten leimgebenden Gewebe, in Leimsubstanz verwandelt werden, sind nicht bekannt. Je nach der Art der Materialien, welche zur Darstellung des Leims dienen, unterschied man früher zwei in ihren Eigenschaften von einander abweichende Leimarten, nämlich den Knochen- oder Hautleim oder das Glutin, und den Knorpelleim oder das Chondrin. Die glutinliefernden Gewebe wurden als Collagene, die chondrinliefernden als Chondrogene oder Chondrigene bezeichnet. Zu den Collagenen zählten die knorpelige Grundlage der Knochen (Osseïn), des Hirschhorns und des Fischbeins, die Hausenblase, die Fischschuppen, die Haut, die Sehnen, die serösen Häute etc., zu den Chondrogenen dagegen die permanenten, nicht verknöchernden Knorpel, wie die Rippenknorpel, die Knorpel des Kehlkopfs, der Luftröhre, der Bronchien, der Nase, der Ohren, die Cornea des Auges etc. Nach den neueren Untersuchungen besteht die eigentliche Knorpelsubstanz aus einem Gemisch leicht spaltbarer Verbindungen von Eiweisskörpern und von leimgebendem Gewebe mit Chondroïtinschwefelsäure. Die hieraus dargestellte, mit dem Namen Chondrin bezeichnete Leimart ist somit ein Gemisch aus verschiedenen Substanzen (siehe unten).

Die Temperatur und die Zeit des Kochens mit Wasser, welche zur Ueberführung von leimgebendem Gewebe in Leim erforderlich ist, ist für die verschiedenen Gewebe, ja sogar für ein und dasselbe, je nach dem Alter, eine verschiedene. So ist z. B. die Umwandlung von Haut in Leim eine wesentlich schwierigere, als die von Knochensubstanz oder gar von Hausenblase. Auch in der Qualität, besonders in der Klebkraft des aus verschiedenen Materialien gewonnenen Leims treten bemerkenswerthe Unterschiede auf.

a) Glutin. In reinem Zustand wird das Glutin erhalten, wenn man geraspeltes Hirschhorn, Hausenblase oder Knochen, die durch Extrahiren mit Salzsäure von organischen Substanzen befreit sind, mit Aether zunächst sorgfältig entfettet, das restirende Collagen dann so lange mit Wasser kocht, bis sich nichts mehr davon löst, die erzielte Lösung bei etwa 50° C. filtrirt und noch warm mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Das Glutin ist eine farblose, durchsichtige, harte, jedoch nicht zerreibliche, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, amorphe Masse. In kaltem Wasser quillt es auf, ohne sich zu lösen, in heissem Wasser ist es leicht löslich zu einer klebrigen, schwach opalisirenden Flüssigkeit, die beim Erkalten, noch bei einem Gehalt von 1 Proc. Glutin, zu einer Gallerte erstarrt. Durch manche Salze, wie durch Kochsalz, Salpeter, Salmiak, Chlorzink, sowie durch verdünnte Säuren wird das Gelatiniren der Glutinlösung verhindert. Auch durch langes Kochen, besonders bei Temperaturen über 100° C., verliert die Glutinlösung die Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatiniren; beim Verdunsten liefert sie dann eine gelbliche, gummiartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Von Alkohol und von Aether

wird das Glutin nicht gelöst. Die wässerige Lösung des Glutins wird durch Essigsäure und überschüssiges Ferrocyankalium, neutrales und basisches Bleiacetat, Ferrisulfat, Alaun, Kupfersulfat, Silbernitrat, sowie durch verdünnte Mineralsäuren nicht gefällt: Unterschiede von den Eiweisskörpern —. Durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid, bei Gegenwart von Salzsäure, sowie vor Allem durch Gerbsäure wird Glutinlösung gefällt. Durch Gerbsäure wird das Glutin, selbst aus seinen verdünntesten Lösungen, vollständig abgeschieden. Auch Metaphosphorsäure, Pikrinsäure, Phosphowolframsäure, Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium bewirken, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure, eine Fällung. Auch die leimgebenden Gewebe besitzen die Fähigkeit, Gerbsäure aufzunehmen und sich hierdurch in Leder zu verwandeln (vergl. S. 1206 u. f.). Die wässerige Glutinlösung ist linksdrehend. Beim Erhitzen schmilzt das Glutin, bläht sich auf und liefert dann bei der trockenen Destillation eine sehr grosse Anzahl, zum Theil sehr unangenehm riechender Verbindungen (siehe Thieröl S. 1231). Pyridinbasen werden jedoch dabei nicht gebildet; letztere entstehen nur bei der trockenen Destillation von fetthaltigem Leim. Unter diesen Zersetzungsproducten des Glutins findet sich auch eine krystallisirbare, als Pyrocoll: $C^{10}H^6N^2O^2$, bezeichnete Substanz (siehe S. 1233), die durch Kochen mit Kalilauge in die einbasische α-Carbopyrrolsäure: $C^4H^3(NH).CO.OH$, übergeht. Bei der Oxydation mit Braunstein oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Glutin im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte wie die Eiweissstoffe (s. S. 1621). Wird Glutin- oder Leimlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser oder Kalilauge anhaltend gekocht, so wird neben Ammoniak, Glycocoll (Leimzucker), Leucin, Lysin, Lysatinin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, jedoch kein Tyrosin, gebildet. Auch bei der Fäulniss liefert der Leim kein Tyrosin, ebenso wenig Indol und Skatol.

Bei lang anhaltendem Kochen mit viel Wasser geht das Glutin zunächst in eine nicht gelatinirende Modification, das β-Glutin, und bei weiterem Kochen in Leimalbumosen und Leimpeptone: Semiglutin und Hemicollin, über. Letztere Verbindungen, die mehr oder minder leicht diffundirbar sind, entstehen auch bei der Pepsin- und Pankreatinverdauung des Leims. Bei 130° C. geht das Glutin in einen, dem Collagen ähnlichen Körper über, der durch Erhitzen mit Wasser wieder in gelatinirenden Leim verwandelt wird. Das Glutin liefert die Biuretreaction (s. S. 1621), dagegen tritt die Millon'sche Reaction (s. S. 1621) nur schwach auf.

Wird mit wenig Wasser gequollene Gelatine mit absolutem Alkohol versetzt und in die auf dem Wasserbad erwärmte Mischung 20 Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet, so resultirt nach dem Eindampfen und Trocknen über Aetzkalk ein dicker, brauner Syrup. Wird letzterer in concentrirter wässeriger Lösung in kleinen Portionen mit Natriumnitrit behandelt und das Reactionsproduct mit Aether ausgeschüttelt, so resultirt Diazooxyacrylsäureäther: $CN^2{=}C(OH){-}CO.OC^2H^5$, als citronengelbes, eigenthümlich riechendes, bei 141 bis 142° C. siedendes Oel. Wird letztere Verbindung in ätherischer Lösung mit Jod behandelt, so entsteht nach dem Verdunsten des Aethers und Ueberschichten des Rückstandes mit wässerigem Ammoniak bei niedriger Temperatur Dijodvinylamin: $CJ^2{=}CH.NH^2$. Letzteres bildet, aus Wasser umkrystallisirt, gelbe, kleine, bei 192° C. unter völliger Zersetzung schmelzende Prismen, die schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether, leichter löslich in heissem Wasser und in heissem Alkohol sind.

Werden 100 Thle. Glutin oder Gelatine mit 160 Thln. Wasser und 40 Thln. concentrirter Salzsäure im Wasserbad erwärmt, so tritt rasch Lösung

ein. Dampft man diese Lösung ein, bis sich eine Probe davon in viel absolutem Alkohol löst, verdünnt dann mit Alkohol und fällt die filtrirte Lösung mit Aether, so scheidet sich salzsaures Glutinpepton mit einem Gehalt von 10,5 bis 12,5 Proc. HCl ab. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Aether resultirt letztere Verbindung als eine weisse, amorphe, sehr hygroskopische Masse, die sich leicht in Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol löst.

Eine mit Kaliumdichromat versetzte Leimlösung (Glutinlösung) wird am Licht unlöslich, indem eine Verbindung von Chromoxyd mit verändertem Leim entsteht. Wird eine mit Kaliumdichromat behandelte Gelatineschicht dem Licht ausgesetzt, so verliert dieselbe an den vom Licht getroffenen Stellen die Löslichkeit. Beim darauf folgenden Waschen mit Wasser lassen sich daher die nicht belichteten Theile der Gelatineschicht entfernen. Die belichteten Stellen haben ferner die Fähigkeit, Farbstoffe, z. B. Kohle und Schmelzfarben, beim Bestreuen damit aufzunehmen. Es können daher auf diese Weise Kohlebilder erhalten und die erzielten Schmelzfarbenbilder auf Glas eingebrannt werden.

Wird Glutin- oder Gelatinelösung mit Formaldehydlösung (auf 0,1 g Gelatine zwei bis drei Tropfen einer 40 procentigen Formaldehydlösung) versetzt, die Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, so scheidet sich unlösliches Formaldehydglutin aus. Eier- und Serumalbumin verhalten sich ebenso. Dieses Verhalten der Gelatine ist von E. Beckmann zum Nachweis und zur Bestimmung des Leims in den Handelspeptonen und im Fleischextracte empfohlen. Ueber die Menge des neben Leim vorhandenen Albumins gewinnt man einen Anhalt durch Abscheidung desselben aus einer besonderen Probe mit wenig Essigsäure (vergl. S. 1657) Die durch Formaldehyd ausgeschiedenen Massen sind direct als Leim, bezüglich Leim und Eiweiss zu berechnen.

Das Formaldehydglutin wird als „Glutol" zur antiseptischen Wundbehandlung empfohlen. Dasselbe soll durch Zusatz von 25 Tropfen Formaldehydlösung zu 500 g gelöster Gelatine und darauffolgendes Trocknen der hierbei resultirenden Masse in einer Atmosphäre, die Formaldehyddampf enthält, dargestellt werden, das Glutol bildet eine harte, durchscheinende, geruchlose Masse, die sich zu feinem Pulver zerstossen lässt.

Tischlerleim, Gelatine. Die als Tischlerleim und Gelatine technisch im ausgedehnten Maasse verwendeten Leimsorten bestehen, abgesehen von geringen Beimengungen von peptonartigen Körpern, Farbstoffen und anorganischen Stoffen, nur aus Glutin. Das Verhalten derselben gegen Agentien ist daher im Wesentlichen das gleiche, wie es im Vorstehenden für das reine Glutin erörtert ist. Nach dem verarbeiteten Rohmaterial unterscheidet man technisch zwischen Haut- oder Lederleim, Knochenleim und Fischleim. Von diesen drei Leimsorten besitzt der Hautleim die grösste Klebkraft, welche annähernd von dem Knochenleime erreicht wird, bei anderen Leimsorten, besonders dem Fischleim, jedoch wesentlich geringer ist.

Zur Fabrikation des Haut- oder Lederleims verwendet man unter dem Namen Leimgut oder Leimleder besonders die Abfälle der Gerbereien, wie die Häute der Ohren, Köpfe, Schwänze und Füsse, die Abschabsel der Häute, die Kaninchen- und Hasenfelle, welche von Hutmachern von den Haaren befreit sind, etc. In geringerem Maasse werden die Abfälle des lohgaren Leders zur Leimfabrikation benutzt. Zur Reinigung von anhängenden Fleisch- und Fetttheilen und zur Erzielung grösserer Haltbarkeit wird das Leimgut zunächst

in Gruben, den sogenannten Kalkäschern, $1/_2$ bis 2 Monate lang mit verdünnter Kalkmilch (in neuerer Zeit auch mit schwefliger Säure) behandelt, alsdann wird durch Waschen mit Wasser und durch Ausbreiten an der Luft der anhaftende Aetzkalk möglichst entfernt und endlich das derartig vorbereitete Material durch Kochen mit Wasser oder besser durch Einwirkung eines Dampfstromes, wobei jedoch ein zu langes Erhitzen und eine zu hohe Temperatur sorgfältig zu vermeiden sind, in eine concentrirte Lösung von Leim verwandelt. Nach der Klärung der erzielten Leimlösung in hölzernen Bottichen, den Leimkufen, lässt man dieselbe in Formen, den Leimtrögen, erkalten, zerschneidet hierauf die gebildete Gallerte mit Hülfe eines dünnen Drahts in Blätter von der Dicke der Leimtafeln und trocknet letztere auf Netzen von Bindfaden oder Draht.

Zur Darstellung des Knochenleims werden die Knochen zunächst durch Auskochen mit Wasser von Fett, alsdann durch Extraction mit Salzsäure von Calciumphosphat etc. befreit und schliesslich wird der zurückbleibende, etwa $1/_3$ vom Knochengewichte ausmachende Knorpel, das Osseïn, nach dem Auswaschen mit Wasser, durch gespannten Wasserdampf in Leim verwandelt. Die auf diese Weise erzielte Leimlösung wird hierauf, wie oben erörtert ist weiter verarbeitet. Aus der salzsauren, das Calciumphosphat enthaltenden Lösung wird durch Zusatz von Kalkmilch das Calciumphosphat wieder abgeschieden und als „präcipitirtes Calciumphosphat“ für Düngezwecke verwendet.

Der Fischleim wird besonders in den Donaufürstenthümern aus der Haut, den Blasen, Gedärmen etc. der Knorpelfische durch anhaltendes Kochen mit Wasser bereitet. Die hierbei nach dem Erkalten erzielte Gallerte wird in dünne Blätter geschnitten, welche man trocknet und wie die Hausenblase zusammenrollt. Von dem Fischleim wesentlich verschieden ist das als Hausenblase im Handel befindliche leimgebende Gewebe der Schwimmblase des Hausens, *Acipenser Huso*, und anderer Arten der Gattung *Acipenser*. Zur Herstellung derselben werden die Schwimmblasen jener Fische der Länge nach aufgeschnitten, frisch einige Zeit in Wasser gelegt, dann von der äusseren Membran und von Blutgefässen befreit, die innere Haut in verschiedene Formen gebracht (Kranz-, Lyra- und Blätterform) und endlich an der Luft in der Sonne getrocknet.

Je nach der Art des angewendeten Leimguts und der grösseren oder geringeren Sorgfalt, welche bei der Bereitung angewendet wurde, ist die Farbe, der Geruch und die Klebkraft des Leims eine verschiedene. Die feinste Sorte des Leims, die Gelatine, ist nahezu farblos, geruchlos und geschmacklos. Zu ihrer Darstellung dienen ausgesuchte, besonders sorgfältig gereinigte Kalbsknochen oder Kalblederabfälle. Zuweilen wird auch gewöhnlicher Leim in Gelatine umgewandelt, indem man denselben zwei Tage lang in dreifacher Menge starken Essigs in der Kälte quellen lässt, dann die krystallhelle Masse, nach Entfernung des Essigs, mit kaltem Wasser auslaugt, den entsäuerten Leim hierauf bei niederer Temperatur schmilzt und auf Glasplatten ausgiesst. Der gewöhnliche Tischlerleim hat meist eine gelbliche bis bernsteingelbe Farbe; die geringen Sorten sind braungelb bis schwarzbraun gefärbt. Der sogenannte Kölner Leim ist ein durch helle Farbe und grosse Klebkraft ausgezeichneter Lederleim. Der Knochenleim, welcher durch den Gehalt einer geringen Menge von Calciumphosphat ein milchiges Ansehen besitzt, welches häufig noch durch einen Zusatz von Baryumsulfat, Kreide, Bleiweiss etc. vermehrt wird, führt auch den Namen Patentleim. Der Knochenleim zeigt gewöhn-

lich einen glasartigen Glanz, wogegen der Lederleim mehr Seidenglanz und eine geringere Sprödigkeit besitzt.

Die bisher bekannten chemischen und mechanischen Prüfungsmethoden des Leims sind nur von sehr geringem Werth. Guter Leim kennzeichnet sich durch das Aeussere: die Farbe, den Geruch (sowohl der kalten Tafel, als auch der heissen Gallerte), den Bruch, die möglichst klare Löslichkeit in heissem Wasser und die Beständigkeit an der Luft. Geringe Leimsorten sind hygroskopischer Natur. Guter Leim quillt in Wasser auf, ohne dabei zu zerfliessen und ohne das Wasser zu färben; er schmilzt erst bei 50° C. Der Knochenleim ist um so besser, je mehr er Wasser beim Aufquellen aufnimmt und je consistenter die dabei entstehende Gallerte ist. Um Leim auf diese Weise zu prüfen, lässt man ein gewogenes Stück 24 Stunden lang in Wasser von 15° C. liegen, nimmt alsdann die Gallerte heraus, trocknet sie vorsichtig mit Fliesspapier ab und wägt sie. Die Gewichtszunahme beträgt gewöhnlich wenigstens das $1\frac{1}{2}$fache. Auch eine Bestimmung des Wassergehalts (in 2 bis 3 g einer geraspelten Durchschnittsprobe durch allmäliges Trocknen bei 100 bis 115° C.: 13 bis 15 Proc.), des Aschengehalts: 2 bis 2,5 Proc., und des Säuregehalts ist häufig für die Werthschätzung des Leims von Werth. Zur Bestimmung des Säuregehalts werden 30 g Leim mit 80 g Wasser in einem Rundkolben übergossen, zum Aufquellen einige Stunden bei Seite gestellt und dann durch einen Dampfstrom 200 ccm abdestillirt. In dem Destillate, welches häufig beträchtliche Mengen von schwefliger Säure enthält, ist schliesslich der Säuregehalt durch $\frac{1}{10}$-Normal-Kalilauge zu ermitteln (Kissling).

Die Asche des Haut- oder Lederleims reagirt alkalisch und ist im Allgemeinen frei von Chlor und Phosphorsäure, wogegen der wässerige Auszug der Asche des Knochenleims meist neutral reagirt und die salpetersaure Lösung der Asche Phosphorsäure und Chlor enthält.

Glycerinleim wird erhalten durch Lösen von 2 Thln. guten Tischlerleims in einem Gemische von 1 Thl. Glycerin und 1 Thl. Wasser; Mundleim durch Auflösen von 2 Thln. Leim oder Gelatine und 1 Thl. Zuckerpulver in 3 Thln. Wasser und Eindampfen der Lösung auf 4 Thle.; gehärteter Leim durch Einlegen von Leimtafeln in eine Lösung von essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde; Chromleim durch Mischen einer concentrirten Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat mit der erwärmten Lösung von 5 Thln. Leim oder Gelatine in 45 Thln. Wasser. Die mit Chromleim gekitteten Gegenstände sind dem Sonnenlicht auszusetzen, wodurch eine unlösliche Verbindung von Chromoxyd und Leim gebildet wird. Da der Chromleim, wie bereits erwähnt, nur an den dem Licht ausgesetzten Stellen in Wasser unlöslich wird, dagegen an den nicht belichteten seine Löslichkeit in heissem Wasser bewahrt, so findet derselbe Anwendung bei dem Verfahren des Pigmentdrucks, des Lichtdrucks, der Photogalvanographie etc. (vergl. S. 1692).

Als Chromleim-Papier, Chromleim-Taffet, Cristia, Fibrine-Cristia bezeichnet man Manilahanfpapier oder Baumwollenmull, die mit Chromleim bestrichen und dann dem Licht ausgesetzt sind.

Hektographenmasse wird erhalten durch sechsstündiges Einquellen von 20 Thln. Kölner Leim in 40 Thln. Wasser, Zufügen von 70 Thln. Glycerin und Erhitzen im Dampfbad unter langsamem Rühren (zur Vermeidung von Schaumbildung), bis das Gesammtgewicht 100 Thle. beträgt. Die hierzu erforderliche Hektographentinte wird hergestellt durch Lösen von 10 g Methyl-

violett 3 B unter Erwärmen in 10 g Weingeist und 90 g Wasser, oder durch Lösen von 10 g Anilinschwarz E in 100 g Wasser (E. Dieterich).

Flüssiger Leim wird durch Zusatz von Salpetersäure (100 Thle. Leim, 100 Thle. Wasser, 6 bis 12 Thle. roher Salpetersäure) oder durch Zusatz einer zur Flüssighaltung ausreichenden Menge von Essigsäure zu concentrirter Leimlösung bereitet. Auch durch Auflösen von Leim in einer gleichen Menge starken Essigs und Zusetzen von etwas Alkohol, sowie von einer sehr geringen Menge Alaun, oder durch 12 stündiges Erwärmen im Wasserbad einer Lösung von 3 Thln. Leim in 8 Thln. Wasser mit $1^1/_2$ Thln. Salzsäure von 25 Proc. und $^3/_4$ Thln. Zinksulfat, kann flüssiger Leim gewonnen werden. Der als Dampfleim bezeichnete flüssige Leim ist in obiger Weise durch Salpetersäure verflüssigt.

b) **Chondrin.** Zur Darstellung des Chondrins, welche ähnlich wie die des Glutins zur Ausführung gelangt, benutzt man gewöhnlich die Rippenknorpel von Menschen oder Thieren. Dasselbe bildet eine gelbe bis bräunliche, spröde und dabei elastische Masse, welche in Alkohol und Aether unlöslich ist. In kaltem Wasser quillt es nur auf, in kochendem löst es sich zu einer klaren, beim Erkalten gelatinirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Chondrins ist linksdrehend. Chondrinlösungen werden zum Unterschiede von Glutinlösungen durch Essigsäure, Alaun, Bleiacetat und andere Metallsalzlösungen gefällt; Quecksilberchlorid ruft dagegen nur eine Trübung und keine Fällung hervor. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure bewirken Fällungen, die sich jedoch in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder lösen. Ob diese Reactionen dem reinen Chondrin zukommen oder nur dem Gemisch von eigentlichem Chondrin mit den sonstigen Zersetzungsproducten des Knorpels, ist zweifelhaft. Durch Gerbsäure wird Chondrinlösung ebenso wie die des Glutins gefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Aetzalkalien wird aus dem Chondrin nur Leucin und kein Glycocoll gebildet. In seiner Elementarzusammensetzung soll sich das Chondrin besonders im Stickstoff- und Sauerstoffgehalt vom Glutin unterscheiden:

	C	H	N	O	S
Glutin:	50,0	7,0	18,3	24,0	0,5
Chondrin:	49,9	6,6	16,5	26,5	0,5

Nach Schmiedeberg enthält die Knorpelsubstanz, wie schon erwähnt, leicht spaltbare Verbindungen von Eiweissstoffen mit Chondroïtinschwefelsäure (Chondromucoïd), sowie von leimgebender Substanz mit derselben Säure. Die Chondroïtinschwefelsäure: $C^{18}H^{27}NSO^{17}$, bildet ein weisses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Die Chondroïtinschwefelsäure zerfällt leicht in Schwefelsäure und Chondroïtin: $C^{18}H^{27}NO^{14}$, eine dem Gummi arabicum ähnliche Substanz, die den Charakter einer einbasischen Säure zeigt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Chondroïtin in Essigsäure und Chondrosin: $C^{12}H^{21}NO^{11}$, gespalten, eine gummiähnliche, in Wasser lösliche Substanz, welche reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung einwirkt. Das Chondrosin scheint nach seinem Verhalten gegen Barythydrat die Atomgruppen der Glycuronsäure (s. S. 531) und des Glycosamins (s. S. 827) zu enthalten.

Sericin (Seidenleim): $C^{15}H^{25}N^5O^8$, ist ein dem Glutin in mancher Beziehung ähnlicher, leimartiger Stoff, welcher der Rohseide durch Auskochen mit Wasser entzogen wird. Es bildet ein farbloses, geruchloses Pulver, welches in kaltem Wasser nur aufquillt, in heissem Wasser sich aber leicht löst. Beim

Erkalten gelatiniren die Sericinlösungen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Tyrosin, Serin (s. S. 388) und wenig Leucin.

Zu den leimgebenden Geweben und dem Fibroin (s. S. 1641) der Rohseide scheint auch das Spongin, die Grundlage des Badeschwammgewebes, in gewisser Beziehung zu stehen; dasselbe liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Glycocoll und Leucin, und, wie es scheint, auch Tyrosin.

T. Galle und Gallenbestandtheile.

Als Galle bezeichnet man ein Gemisch von Secreten, die besonders von den Leberzellen, jedoch auch von den Schleimhäuten, welche die Lebergänge und die Gallenblase auskleiden, abgesondert werden. Sie bildet ein schleimiges, fadenziehendes beim Schütteln schäumendes, eigenthümlich riechendes, intensiv bitter schmeckendes Liquidum von gelblichbrauner (bei den Fleischfressern) oder grünlicher (bei den Pflanzenfressern) Farbe. Die Reaction derselben ist im frischen Zustand eine neutrale oder schwach alkalische. Der Gehalt an festen, darin gelösten Bestandtheilen ist ein sehr schwankender; im Mittel beträgt er etwa 10 Proc. Als charakteristischen Hauptbestandtheil enthält die Galle der verschiedenen Thiere, neben eigenthümlichen, als Gallenpigmente bezeichneten Farbstoffen, die Natrium- oder Kaliumsalze einiger Säuren, die mit dem Collectivnamen Gallensäuren zusammengefasst werden. Die am besten studirte Ochsengalle enthält die Natrium- und Kaliumsalze der Glycocholsäure und der Taurocholsäure in ziemlich gleicher Menge, wogegen in der menschlichen Galle das quantitative Verhältniss dieser beiden Säuren innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. Ausser diesen beiden Gallensäuren sind ferner in der menschlichen Galle noch die entsprechenden Glycocoll- und Taurinabkömmlinge der krystallinischen, bei 169° C. schmelzenden Fellinsäure: $C^{23}H^{38}O^{4}$, enthalten. In der Fischgalle, in der Hundegalle, sowie in der Galle vieler Fleischfresser findet sich nur Taurocholsäure. In der Galle des Schweines sind zwei eigenthümliche, der Glyco- und Taurocholsäure nahestehende Säuren enthalten, die Hyoglycocholsäure und Hyotaurocholsäure; ebenso ist die Gänsegalle durch das Vorkommen einer besonderen Gallensäure, der Chenotaurocholsäure, ausgezeichnet. Die verschiedenen Gallensäuren zeigen bezüglich ihres bitteren Geschmackes und ihres Verhaltens gegen Zucker und Schwefelsäure (siehe unten Gallensäurereaction) eine grosse Uebereinstimmung. Gemeinsam ist ihnen ferner, dass sie durch Kochen mit Barytwasser in stickstoff- und schwefelfreie Säuren und in Amidosäuren gespalten werden.

Ausser den Gallenpigmenten und den Salzen der Gallensäuren enthält die Galle noch Cholesterin (s. S. 642), Cholin (s. S. 668), Leci-

thin und seine Zersetzungsproducte (s. S. 615), Schleim, Fette, Salze der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und Myristicinsäure, Spuren von Harnstoff, sowie von anorganischen Salzen: Chlornatrium, Chlorkalium, Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumphosphat, geringe Mengen von Eisen, Mangan und Kieselsäure.

Von den Gallen der verschiedenen Thiere hat nur die Ochsengalle eine arzneiliche Anwendung gefunden, und zwar einfach eingedickt als *Fel tauri inspissatum*, befreit von Schleim und Farbstoff als *Fel tauri depuratum siccum.*

Eingedickte Ochsengalle. *Fel tauri inspissatum.* Zur Darstellung dieses Präparats dampfe man erwärmte und durch Leinwand colirte, frische Ochsengalle in einem Porcellangefässe im Dampfbad, ohne starkes Umrühren, zur Extractconsistenz ein.

Die eingedickte Ochsengalle bildet eine bräunlichgrüne, gallenartig riechende, intensiv bitter schmeckende, extractartige Masse, welche sich klar in Wasser mit grünlicher Farbe löst. Sie enthält die gesammten, im Vorstehenden namhaft gemachten Gallenbestandtheile.

Gereinigte Ochsengalle. *Fel tauri depuratum siccum*, *Natrium choleïnicum.* Darstellung. Gleiche Theile frischer Ochsengalle und Alkohol von 90 bis 91 Proc. werden gemischt, die Mischung wird nach 12 stündigem Stehen filtrirt, das Filtrat von Alkohol befreit und der wässerige Rückstand unter Umschütteln mit so viel reiner Thierkohle versetzt, dass eine der Mischung entnommene und filtrirte Probe nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Hierauf werde die Masse filtrirt, die Kohle mit Wasser etwas nachgewaschen und das Filtrat durch Eindampfen im Wasserbad in ein trockenes Pulver verwandelt. Ausbeute etwa 7 Proc. der frischen Galle.

Die derartig gereinigte Galle, welche alle Bestandtheile der Ochsengalle, mit Ausnahme des Schleims und der Gallenpigmente, besonders aber die Natrium- und Kaliumsalze der Glycochol- und Taurocholsäure enthält, bildet ein gelblichweisses, hygroskopisches, in Wasser und Alkohol mit gelblicher Farbe lösliches Pulver von etwas gallenartigem Geruch und anfangs süsslichem, dann intensiv bitterem Geschmack. Versetzt man die Lösung der gereinigten Galle in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Aether, so scheidet sich ein harzartiger Niederschlag aus, der sich nach und nach unter der darüberstehenden Flüssigkeit in grosse Gruppen glänzender, sternförmig vereinigter Nadeln umwandelt. Diese sogenannte krystallisirte Galle besteht aus einem Gemisch von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natrium.

Fügt man einer Auflösung der gereinigten Galle, die nur eine Spur davon zu enthalten braucht, $^2/_3$ des Volums concentrirter Schwefelsäure derartig zu, dass sich die Mischung nicht über 60° C. erwärmt, und setzt dann unter Umschütteln drei bis fünf Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Rohrzucker in 4 bis 5 Thln. Wasser oder eine Spur Furfurol zu, so färbt sich die Flüssigkeit sehr schön violett. Die Reaction bleibt die gleiche, wenn die Zuckerlösung der Gallelösung vor der Schwefelsäure zugesetzt wird: Pettenkofer'sche Gallensäurereaction —. Diese Reaction, die auf der Einwirkung von Furfurol, welches aus dem Zucker durch die Schwefelsäure gebildet wird, auf die Gallensäuren beruht, tritt auch ein, wenn an Stelle von concentrirter Schwefelsäure syrupdicke Phosphorsäure angewendet wird.

Gallseife. Die zur Reinigung von Seidenzeug etc. dienende Gallseife besteht aus einem Gemische von frischer Ochsengalle mit neutraler Seife.

Gewöhnlich wird dieselbe bereitet durch Mischen von 2 Thln. fester, neutraler Seife mit 1 Thl. Ochsengalle, unter Anwendung von Wärme. Häufig enthält die Gallseife auch etwas Terpentin, Zucker oder Honig.

Glycocholsäure: $C^{26}H^{43}NO^6$, wird aus gereinigter Ochsengalle (siehe oben) gewonnen, indem man deren wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich eine starke milchige Trübung zeigt, und sie hierauf der Ruhe überlässt. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit mit einem Magma feiner Nadeln von Glycocholsäure erfüllt, welche durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser zu reinigen sind. Die Taurocholsäure bleibt hierbei in Lösung. Die Trennung beider Säuren kann auch derartig bewirkt werden, dass man die wässerige Lösung der gereinigten Galle mit Bleiacetatlösung ausfällt, den aus glycocholsaurem Blei bestehenden Niederschlag sammelt, auswäscht, mit siedendem Alkohol von 85 Proc. auszieht und diese Lösung noch heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrate vom ausgeschiedenen Schwefelblei scheidet sich, nach Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung, die Glycocholsäure allmälig in Krystallen aus. Aus dem Filtrate des Bleiacetatniederschlages kann die Taurocholsäure durch Bleiessig in Gestalt ihres Bleisalzes abgeschieden werden.

Die Glycocholsäure bildet feine, weisse, bittersüss schmeckende, bei 133° C. schmelzende, sauer reagirende Nadeln, die zusammengedrückt zu einer glänzenden, papierähnlichen Masse zusammenschwinden. In kaltem Wasser ist sie nur wenig löslich (etwa 1 : 300), leicht löslich aber in heissem Wasser und in Alkohol. Ihre Lösungen sind rechtsdrehend. Beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung bleibt die Glycocholsäure als harzartige Masse zurück. Sie fällt Leimlösung nicht. Sie ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind; die Schwermetallsalze sind in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Kalilauge oder mit Barytwasser wird sie in Glycocoll: $C^2H^5NO^2$, und in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, gespalten:

$$C^{26}H^{43}NO^6 + H^2O = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^5NO^2.$$

Durch Kochen mit Säuren wird die gleiche Zersetzung bewirkt, jedoch wird die gebildete Cholsäure dabei unter Wasserabspaltung in das amorphe, harzartige, in Wasser und Alkohol unlösliche, in Aether schwer lösliche Dyslysin: $C^{24}H^{36}O^3$, verwandelt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letzteres wieder in cholsaures Kalium über.

Die Cholsäure oder Cholalsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol in farblosen, glänzenden, leicht verwitternden Quadratoctaëdern, die fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt die Cholsäure mit 1 Mol. H^2O in Prismen, aus siedendem Wasser in sehr kleinen, wasserfreien Prismen. Die Lösungen der Cholsäure und ihrer Salze sind rechtsdrehend. Die Cholsäure ist eine einbasische und wie es scheint vieratomige Säure. Wasserfrei schmilzt sie bei 195° C. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in Diacetylcholsäure über. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht die Cholsäure in Dehydrocholsäure: $C^{24}H^{34}O^5$, über; Nadeln vom Schmelzpunkt 231 bis 232° C. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat entsteht Cholansäure: $C^{24}H^{36}O^7$ (Prismen vom Schmelzpunkt 285° C.), und Biliansäure: $C^{24}H^{36}O^8$ (glänzende Krystalle). Bei stärkerer Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Cholsäure Orthophtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$. Mit Jod liefert die Cholsäure eine der Jodstärke ähnliche blaue Verbindung. Die Cholsäure, das Dyslysin und die Glycocholsäure liefern die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction (s. oben).

Choleïnsäure: $C^{24}H^{40}O^4 + 1^1/_2 H^2O$, entsteht neben Cholsäure bei der Zerlegung der Glycocholsäure mit Barytwasser. Sie ist der Cholsäure sehr ähnlich, sie unterscheidet sich davon durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Wasserhaltig schmilzt sie bei 149° C., wasserfrei bei 185 bis 190° C.

Taurocholsäure: $C^{26}H^{45}NSO^7$, ist aus dem aus Ochsengalle durch Bleiessig erhaltenen Bleisalze (s. oben) nur schwierig rein darzustellen, da dasselbe darin stets mit glycocholsaurem und fettsaurem Blei gemischt ist. Leichter wird sie aus der Hundegalle, die keine Glycocholsäure enthält, im reinen Zustand erhalten. Die Darstellungsweise der Taurocholsäure entspricht der der Glycocholsäure, nur wird sie durch Bleiessig und schliesslich aus ihrer concentrirten alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Die Taurocholsäure bildet glänzende, nadelförmige, hygroskopische, bitter schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Ihre Lösungen sind rechtsdrehend. Die Taurocholsäure fällt Leimlösung. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C., oder beim Kochen mit Aetzalkalien oder Säuren zerfällt sie in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, und in Taurin: $C^2H^7NO^3S$ oder $C^2H^4(NH^2).SO^3H$, die in farblosen monoklinen Säulen krystallisirende Amidoverbindung der Isäthionsäure: $C^2H^4(OH).SO^3H$ (siehe S. 277):

$$C^{26}H^{45}NSO^7 + H^2O = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^7NO^3S.$$

Gegen Schwefelsäure und Zucker verhält sie sich wie die Glycocholsäure. Der Glycochol- und Taurocholsäure sehr ähnlich sind die in der Schweinegalle enthaltenen Gallensäuren, die Hyoglycocholsäure: $C^{27}H^{43}NO^5$, und die Hyotaurocholsäure: $C^{27}H^{45}NSO^6$, welche beim Kochen mit Aetzalkalien in Glycocoll, bezüglich Taurin und in Hyocholsäure: $C^{25}H^{40}O^4$, zerfallen. Die in der Gänsegalle enthaltene, der Taurocholsäure ähnliche Chenotaurocholsäure: $C^{29}H^{49}NSO^6$, spaltet sich beim Kochen mit Barytwasser in Taurin und Chenocholsäure: $C^{27}H^{44}O^4$.

Das Taurin, Amido-Isäthionsäure: $CH^2.NH^2—CH^2—SO^3H$, findet sich frei und in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure in der Galle, im Darminhalte, im Lungengewebe, in den Nieren und in der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thiere. Zur Darstellung desselben kocht man Rindsgalle einige Stunden mit verdünnter Salzsäure, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um. Synthetisch wird das Taurin erhalten durch Erhitzen von chloräthylsulfosaurem Silber: $C^2H^4Cl—SO^3Ag$, mit starkem, wässerigem Ammoniak auf 100° C. Die Chloräthylsulfosäure entsteht durch Einwirkung von PCl^5 auf Isäthionsäure (s. S. 277). Auch durch Eindampfen von Vinylamin (s. S. 670) mit wässeriger schwefliger Säure resultirt Taurin. Das Taurin löst sich in 15 Thln. Wasser; in Alkohol ist es unlöslich. Es verbindet sich mit einigen Metalloxyden zu Salzen, ohne eigentlich saure oder basische Eigenschaften zu besitzen. Nach dem Genuss von Taurin tritt im Harn Taurocarbaminsäure: $NH^2—CO—NH.CH^2—CH^2—SO^3H$, auf; glänzende, quadratische Blättchen, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind.

Lithofellinsäure: $C^{20}H^{36}O^4$, bildet neben Ellagsäure (s. S. 1019) den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart. Sie krystallisirt in kleinen, in Wasser unlöslichen, bei 199° C. schmelzenden Prismen, welche ebenfalls die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction liefern. Bei dreistündigem Kochen mit der 15fachen

Menge Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure geht die Lithofellinsäure in ein zähflüssiges Lacton $C^{20}H^{34}O^3$, beim Kochen mit alkoholischer Barythydratlösung in die bei 152° C. schmelzende, in glänzenden Blättchen krystallisirende Säure $C^{18}H^{30}O^3$ über.

Der Nachweis von Gallensäuren in icterischem Harn kann wegen des auch im normalen Harn vorhandenen Indicans (s. S. 1038), welches eine weinrothe bis violettrothe Färbung veranlasst, nicht direct mittelst der Pettenkofer'schen Reaction (s. oben) geschehen. Um dieselben mit Sicherheit im Harn nachzuweisen, fällt man nach Hoppe-Seyler den Harn mit Bleiessig und wenig Ammoniak aus, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht ihn mit Alkohol aus, filtrirt heiss und verdunstet die Lösung des gallensauren Bleies mit einigen Tropfen Sodalösung zur Trockne. Der Rückstand wird alsdann mit absolutem Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung auf ein kleines Volum verdunstet und dieses direct auf Gallensäuren nach Pettenkofer geprüft (s. oben), oder dasselbe wird in einem verschliessbaren Gefässe mit viel Aether versetzt. Hierdurch wird das gallensaure Natrium zunächst als amorpher Niederschlag abgeschieden, der sich jedoch oft nach längerem Stehen in Büschel von Krystallnadeln verwandelt. Mit dem auf diese Weise isolirten gallensauren Salze stellt man dann die Pettenkofer'sche Reaction (s. S. 1697) an.

Die Pettenkofer'sche Gallensäurenreaction kann auch derartig ausgeführt werden, dass man die Lösung des gallensauren Natriums mit einer Spur Rohrzuckerlösung von 2 Proc. auf einem Porcellanschälchen eintrocknen lässt und den Rückstand mit einem bis zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure verreibt. Bei Spuren von Gallensäure tritt die kirschrothe Färbung erst nach 10 bis 15 Minuten ein, hält jedoch dann meist etwa 30 Minuten an.

Gallenfarbstoffe. Die eigenthümliche Färbung, welche die Galle der verschiedenen Thiere zeigt, wird besonders durch das Vorhandensein zweier Farbstoffe, des Bilirubins und des Biliverdins, bedingt. Andere Gallenfarbstoffe, wie z. B. das Bilifuscin, das Bilihumin und das Biliprasin, finden sich nur in geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen. Die Gallenfarbstoffe scheinen sich durch Zersetzung des rothen Blutfarbstoffes zu bilden und zum Theil in naher Beziehung zum Hämatin zu stehen, wenigstens lassen sich Bilirubin und Biliverdin durch Reduction in denselben Farbstoff, das Hydrobilirubin, überführen, welcher unter den gleichen Bedingungen aus Hämatin und Hämatoporphyrin (s. S. 1665) erzeugt wird. Die Gallenfarbstoffe sind nur zum Theil krystallisirbar. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen werden sie leicht von verdünnten Aetzalkalien aufgelöst. Höchst charakteristisch für alle Gallenfarbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält: Gmelin'sche Gallenreaction —. Fügt man zur alkalischen Lösung der Gallenfarbstoffe salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, oder Kaliumnitrit und Schwefelsäure, so färbt sich die gelbe Lösung zunächst grün, dann blau, violett, rubinroth und endlich schmutziggelb. Unterschichtet man die Gallenfarbstofflösung mit der Salpetersäure, so treten diese Farbenreactionen an der Berührungsfläche auf (s. unten).

Zur Darstellung der Gallenfarbstoffe dienen gewöhnlich die Gallensteine vom Menschen oder vom Ochsen, in denen dieselben gebunden an Calcium und Magnesium in reichlicher Menge enthalten sind.

Bilirubin: $C^{16}H^{18}N^2O^3$ oder $C^{32}H^{36}N^4O^6$, bildet den Hauptbestandtheil vieler Ochsengallensteine; es findet sich ferner in allen Gallen, besonders den gelben und braunen, sowie im Serum des Pferdeblutes. Es krystallisirt aus Chloroform in rothen, monoklinen Prismen, welche unlöslich in Wasser, sehr

wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. In Aetzalkalien löst es sich leicht auf zu einer tief orangeroth gefärbten Flüssigkeit, welche selbst in sehr verdünntem Zustand die Haut noch gelb färbt. Beim Stehen an der Luft, rascher beim Durchleiten von Sauerstoff nimmt letztere Lösung eine grüne Farbe an in Folge Ueberführung des Bilirubins in Biliverdin. Nascirender Wasserstoff verwandelt das Bilirubin in einen braunrothen Farbstoff, das Hydrobilirubin: $C^{32}H^{40}N^4O^7$ (Urobilin). Der gleiche Farbstoff, welcher auch fertig gebildet im Harn (s. S. 753), in der Menschen- und Hundegalle, sowie in den Fäces vorkommt, entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Biliverdin, auf Hämatin und Hämatoporphyrin (s. S. 1665).

Biliverdin: $C^{16}H^{18}N^2O^4$, ist besonders in den grün gefärbten Gallen enthalten. Es bildet ein grünschwarzes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leichter löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist. Es entsteht, wenn die Lösung des Bilirubins in Natronlauge mit Luft geschüttelt oder gekocht wird.

Bilifuscin: $C^{16}H^{20}N^2O^4$, kommt nur in sehr geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen vor. Es bildet eine fast schwarze, glänzende Masse, die unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und in Aetzalkalien ist. Dem Bilifuscin ist das Biliprasin: $C^{16}H^{22}N^2O^6$, sehr ähnlich; von Alkohol wird es jedoch mit grüner Farbe gelöst, während Bilifuscin mit brauner Farbe in Lösung geht.

Bilihumin bildet das Endproduct der Oxydation aller Gallenfarbstoffe, in alkalischer Lösung, an der Luft. In den Gallensteinen findet es sich als eine schwarzbraune, pulverförmige Masse.

Mit den Gallenfarbstoffen sind zum Theil auch die Farbstoffe der Vogeleierschalen identisch.

Der Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harn pflegt gewöhnlich mittelst der Gmelin'schen Gallenreaction geführt zu werden. Zu diesem Zwecke filtrire man den meist dunkelgelb oder braun gefärbten Harn durch dickes Filtrirpapier, entfalte das feuchte Filter auf einer Glasplatte und betupfe es dann mit rauchender Salpetersäure. An den betupften Stellen bildet sich bei Gegenwart von Gallenfarbstoff hierdurch ein Farbenring, der von innen nach aussen gelbroth, violett, blau und grün erscheint. Versetzt man ferner den zu prüfenden Harn mit einem Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit und etwas verdünnter Schwefelsäure, so nimmt er, bei Gegenwart von mehr als Spuren von Gallenfarbstoff, eine grüne Färbung an. Auch durch Schichtung einiger Cubikcentimeter schwach gelber Salpetersäure (3 Thle. concentrirte Salpetersäure und 1 Thl. rauchende Salpetersäure) mit der gleichen Menge des zu untersuchenden Harns lässt sich durch das Auftreten einer blaugrünen Zone das Vorhandensein von Gallenfarbstoff darthun.

Ueberschichtet man ferner 10 bis 20 ccm Harn mit 2 bis 3 ccm verdünnter Jodtinctur (10 ccm *Tinct. Jodi*, 100 ccm Alkohol), so tritt bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen sofort oder nach einer Minute an der Berührungsfläche eine grüne Zone auf (H. Rosin).

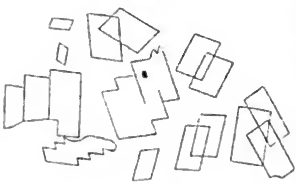
Um kleine Mengen von Gallenfarbstoff, besonders in sehr dunkel gefärbten oder in indicanhaltigen Harnen nachzuweisen, mache man dieselben mit Natriumcarbonat oder Natronlauge alkalisch und setze so lange Chlorbaryumlösung zu, als hierdurch noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Icterischer Harn liefert hierbei einen gelben, normaler Harn einen weissen Niederschlag. Kocht man den abfiltrirten Niederschlag, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Alkohol,

dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt sind, oder mit Natriumcarbonatlösung, so entfärbt sich der Niederschlag und es resultirt eine grün gefärbte Lösung. Auch beim Betupfen des Barytniederschlages mit rauchender Salpetersäure treten die charakteristischen Farbenreactionen (s. oben) auf.

Nach A. Jolles lassen sich kleine Mengen von Gallenfarbstoffen im Harn auch in der Weise erkennen, dass man in einem Scheidetrichter 50 ccm Harn mit 5 ccm Chlorbaryumlösung von 10 Proc. und 5 ccm Chloroform mehrere Minuten lang kräftig schüttelt, die Mischung dann absetzen lässt und hierauf das Chloroform nebst dem entstandenen Niederschlag in ein Porcellanschälchen fliessen lässt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms ist schliesslich der erkaltete Rückstand auf einigen Stellen mit einem Gemisch aus 3 Thln. concentrirter und 1 Thl. rauchender Salpetersäure zu betupfen, wodurch dann die charakteristischen grünen und blauen Ringe auftreten.

Gallensteine. Unter Gallensteinen versteht man Concretionen, welche sich aus der Galle in der Gallenblase oder im Darmcanale abscheiden. Sie bestehen aus einem Gemische von Cholesterin mit Gallenfarbstoffen (zum Theil an Calcium und Magnesium gebunden), Fett, Schleim, Erdphosphaten und Carbonaten etc. Die Farbe, Beschaffenheit, Form und Grösse der menschlichen Gallensteine ist eine sehr verschiedene. Die krystallinischen bestehen fast nur aus Cholesterin; sie sind leicht zu pulvern, sind nur wenig gefärbt, glänzen auf der Schnittfläche und haben einen faserigen, krystallinischen Bruch. Kocht man sie im zerriebenen Zustande mit Alkohol aus, so scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung das Cholesterin in charakteristischen Formen (s. Fig. 109) ab. Zur weiteren Charakterisirung des Cholesterins dient sein Schmelzpunkt (145° C.) und sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welches auch unter dem Mikroskop beobachtet werden kann, sowie die auf S. 642 angegebenen Reactionen. Auch die nicht krystallinischen, glatten, gelblichweissen Gallensteine von seifenartigem Glanze, welche beim Menschen am häufigsten vorkommen, bestehen im Wesentlichen aus Cholesterin. In einzelnen Gallensteinen lassen sich auch abwechselnde Schichten von Cholesterin und Gallenpigmenten beobachten. Gallenconcretionen, die nur aus Gallenpigmenten, hauptsächlich aus Bilirubinkalk, bestehen, kommen beim Menschen nur selten vor, während die Rindsgallensteine meist diese Beschaffenheit haben. Letztere bilden dunkelrothbraune oder dunkelgrüne, zuweilen metallisch glänzende, leicht zerreibliche Massen.

Fig. 109.



Cholesterin (200 fache Vergrösserung).

Die Anwesenheit der Gallenpigmente lässt sich in den Gallensteinen leicht nachweisen, indem man sie zerreibt, das Pulver mit Natriumcarbonatlösung oder verdünnter Natronlauge auskocht und mit letzterer Lösung dann die Gmelin'sche Gallenreaction (vergl. oben) ausführt.

U. Humussubstanzen.

Als Humus- oder Huminsubstanzen bezeichnet man einestheils die bei der Fäulniss und Verwesung vieler organischer Substanzen, besonders abgestorbener Pflanzen, entstehenden braunen oder schwarzen, wenig charakterisirten Producte, die gemengt mit verwitterten oder angeschwemmten Gesteinsarten die pflanzentragende Schicht, die Humusschicht, der Erdoberfläche bilden, anderentheils auch alle braunen oder schwarzen, unkrystallisirbaren und chemisch nicht weiter zu definirenden Producte, welche bei den verschiedenartigsten chemischen Reactionen, wie z. B. bei der Einwirkung von Säuren oder Aetzalkalien auf Kohlehydrate, Eiweissstoffe etc., entstehen. Die Humussubstanzen finden sich in grosser Menge in der Ackererde, im Torfe, in der Braunkohle, im Dünger, im faulen Holz und anderen vermoderten Pflanzentheilen, in vielen Quellwässern und deren ockerartigen Absätzen etc. Da die Humussubstanzen meist den Charakter schwacher Säuren tragen, so können sie den erwähnten Substanzen durch verdünnte Aetzalkalilösung entzogen und zum Theil aus den hierbei resultirenden braunschwarzen Lösungen durch Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden. Je nach dem Material, aus welchem die Humussubstanzen entstanden sind, zerfallen sie in stickstofffreie und in stickstoffhaltige. Von beiden Körperclassen sind jedoch die Zusammensetzungen und die Eigenschaften nur in vereinzelten Fällen etwas näher festgestellt. Gewöhnlich genügen rein äusserliche Merkmale, wie Farbe, Löslichkeit, Unkrystallisirbarkeit und Mangel an charakteristischen Eigenschaften, um einen Körper als humusartig zu bezeichnen.

Zu den Humussubstanzen zählen die braunschwarzen, als Ulmin, Ulminsäure (zuerst als eine braune Ausschwitzung aus dem Stamme der Ulme beobachtet), Geïnsäure, Humin, Huminsäure, Humussäure bezeichneten Stoffe, welche theils bei der Einwirkung von Säuren und Aetzalkalien auf die Kohlehydrate entstehen, theils fertig gebildet bereits in der Ackererde, dem Torfe etc. enthalten sind. Es zählt dazu ferner die Quellsäure (Krensäure), eine hellgelbe, amorphe, in Wasser lösliche, sauer reagirende Substanz, welche sich in manchen Quellwässern und den daraus abgeschiedenen ockerartigen Massen findet, sowie die die Quellsäure häufig begleitende braune, amorphe, in Wasser schwer lösliche Quellsatzsäure (Apokrensäure). Zu den Humuskörpern gehört weiter das Sacculmin, die Sacculminsäure und die sacculminige Säure, welche neben Ameisensäure und Lävulinsäure bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Rohrzucker entstehen.

Die procentische Zusammensetzung der verschiedenen Huminsubstanzen schwankt zwischen 62,3 und 66,5 Proc. Kohlenstoff und 3,7 bis 4,6 Proc. Wasserstoff.

Nachträge.

Zu Seite 131. Acetylen: C^2H^2. Zur Darstellung des für Beleuchtungszwecke empfohlenen Acetylens findet jetzt an Stelle des Baryumcarbids: BaC^2, das technisch dargestelle Calciumcarbid: CaC^2, Verwendung:

$$CaC^2 + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2.$$

Das Calciumcarbid wird erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemischs aus 56 Thln. Aetzkalk und 36 Thln. Kohle in elektrischen Oefen auf 3500° C.:

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO.$$

Dasselbe kommt als ein schweres, grauschwarzes Pulver in den Handel. Um daraus Acetylen darzustellen, bringt man es in einen trocknen, mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossenen Kolben und lässt tropfenweise Wasser aus einem kleinen Scheidetrichter, der in die eine Oeffnung des Stopfens eingefügt ist, zufliessen. Das entwickelte Acetylengas wird dann durch ein Gasentbindungsrohr, welches in die andere Oeffnung des Stopfens eingepasst ist, abgeleitet, mit Wasser in einer Waschflasche gewaschen und, nachdem die Luft aus dem Entwicklungskolben und der Waschflasche verdrängt ist, über Wasser aufgefangen.

Zu Seite 226. Süssweine. Für die Beurtheilung der Qualität der Süssweine ist neuerdings empfohlen, den Gehalt an Zucker nicht als Traubenzucker zu berechnen, sondern die Menge der vorhandenen Dextrose und Lävulose zu ermitteln. 50 ccm Wein werden zu diesem Zweck genau neutralisirt, zur Entfernung des Alkohols auf die Hälfte im Wasserbad eingedampft, der Rückstand wird mit etwas Wasser verdünnt, mit 5 ccm Bleiessig versetzt, das Ganze zu 50 ccm aufgefüllt und nach dem Absetzen filtrirt. 20 ccm dieses Filtrats (= 20 ccm Wein) werden hierauf zur Abscheidung des Bleis mit 15 bis 20 ccm einer Natriumsulfatlösung von 5 Proc. und mit so viel Wasser versetzt, dass die dem Volum nach genau abzulesende Mischung etwa 1 Proc. Extract, bezüglich annähernd 1 Proc. Zucker enthält. Nach dem Absetzen ist diese Mischung (M) zu filtriren und in derselben der Zuckergehalt je mit Fehling'scher Kupferlösung (A) und mit Sachsse'scher Quecksilberlösung (B) zu bestimmen.

(A). Man ermittelt, wie viel Cubikcentimeter der Mischung M gerade ausreichen, um 20 ccm unverdünnter Fehling'scher Kupferlösung (s. S. 829) unter den auf S. 836 angegebenen Bedingungen, zu reduciren.

(B). 40 ccm frisch bereiteter Sachsse'scher Quecksilberlösung (s. S. 831) oder einer Sachsse'schen Lösung, deren Componenten: Quecksilberjodid-Jod-

kalium und Kalihydrat, zu je 50 ccm gelöst, getrennt aufbewahrt und erst vor dem Gebrauch zu gleichen Volumen gemischt sind, werden in einer tiefen Porcellanschale zum Kochen erhitzt und mit so viel von der in einer Bürette befindlichen Mischung M allmälig versetzt, dass aus der kochenden Lösung alles Quecksilber eben ausgeschieden ist. Bei dem ersten Versuch wird die hierzu erforderliche Menge von M nur annähernd ermittelt, indem man zunächst 5 und dann immer 1 ccm davon auf einmal zufliessen lässt; bei dem zweiten Versuch fügt man etwas weniger als diese annähernd ermittelte Menge von M direct zu und lässt der wieder zum Kochen erhitzten Mischung schliesslich nur noch $^1/_{10}$ ccm auf einmal zufliessen. Die Endreaction erkennt man daran, dass ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen der durch Absetzenlassen etwas geklärten Quecksilbermischung beim Zusammenbringen mit einigen Tropfen Zinnoxydulnatriumlösung (Zinnchlorürlösung, die mit Natronlauge bis zur Klärung versetzt ist), welche sich auf einer Porcellanschale befinden, keine schwarze oder braune Färbung mehr hervorruft.

Die Berechnung der in der Flüssigkeit M enthaltenen Dextrose und Lävulose beruht auf den Soxhlet'schen Ermittlungen des verschiedenen Reductionsvermögens dieser beiden Zuckerarten gegen Fehling'sche und gegen Sachsse'sche Lösung. Es reducirt 1 g Dextrose 210,4 ccm unverdünnter Fehling'scher, bezüglich 302,5 ccm Sachsse'scher Lösung; 1 g Lävulose reducirt 194,4 ccm unverdünnter Fehling'scher, bezüglich 449,5 ccm Sachsse'scher Lösung.

Angenommen, es seien bei obigen Bestimmungen für 50 ccm Fehling'scher Lösung a ccm, für 40 ccm Sacchse'scher Lösung b ccm der zuckerhaltigen Mischung M zur Reduction verbraucht, so entsprechen 100 ccm der Mischung M: $\frac{100}{a} \cdot 50$ ccm Fehling'scher und $\frac{100}{b} \cdot 40$ ccm Sachsse'scher Lösung. Den Werth $\frac{100}{a} \cdot 50$ bezeichnet man mit F, den Werth $\frac{100}{b} \cdot 40$ mit S.

Sind in 100 ccm obiger zuckerhaltiger Mischung (M) x g Lävulose und y g Dextrose vorhanden, so reduciren beide zusammen 194,4 x + 210,4 y ccm Fehling'scher, bezüglich 449,5 x + 302,5 y ccm Sachsse'scher Lösung. Es gelten somit die Gleichungen:

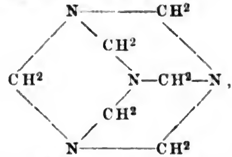
$$194{,}4\,x + 210{,}4\,y = F \text{ und}$$
$$449{,}5\,x + 302{,}5\,y = S.$$

Hieraus berechnet sich nach M. Barth x (g Lävulose in 100 ccm der Mischung M) = 0,00 588 222 . S — 0,00 845 709 . F und y (g Dextrose in 100 ccm der Mischung M) = 0,0 125 668 . F — 0,0 054 349 . S. Hieraus ergiebt sich, unter Berücksichtigung des Volums der Mischung M und der stattgehabten Verdünnung des ursprünglichen Weins weiter, wie viel Dextrose und Lävulose in demselben enthalten ist.

Enthält ein Süsswein bedeutend mehr Lävulose als Dextrose, so gewinnt es nach J. König an Wahrscheinlichkeit, dass er durch Gährung gewonnen ist, überwiegt dagegen die Dextrose bedeutend, so hat höchst wahrscheinlich keine Gährung stattgefunden, sondern liegt wahrscheinlich ein Façonwein vor. Bei annähernd gleichen Mengen von Dextrose und Lävulose ist vorläufig ein sicherer Schluss nicht zu ziehen.

Zu den Pentosen zählt ferner die Lyxose. Durch Erhitzen der Xylonsäure (s. S. 488) mit Pyridin entsteht die damit stereoisomere Lyxonsäure, deren Lacton bei der Reduction syrupförmige Lyxose liefert. Zu Seite 262.

Zu Seite 286. **Hexamethylentetramin**: $(CH^2)^6N^4$ oder



findet unter der Bezeichnung Formin oder Urotropin als harnsäurelösendes Mittel arzneiliche Anwendung. Hexamethylentetramin-Aethylbromid: $(CH^2)^6N^4 . C^2H^5Br$, welches durch directe Einwirkung von Bromäthyl auf Hexamethylentetramin erhalten wird, dient unter der Bezeichnung „Bromalin" als Antiepilepticum. Das Bromalin bildet farblose Blättchen oder ein weisses, krystallinisches, gegen 200° C. unter Zersetzung schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Wasser ist. Beim Erhitzen mit Natriumcarbonat entwickelt das Bromalin den Geruch nach Formaldehyd.

Jodoformin: $(CH^2)^6N^4 . CHJ^3$, wird als geruchloses Ersatzmittel für Jodoform, von dem es 75 Proc. enthält, arzneilich empfohlen. Nach E. Koteschweller wird dasselbe erhalten durch Mischen einer alkoholischen Lösung von 30 Thln. Hexamethylentetramin mit einer Chloroformlösung von 70 Thln. Jodoform, Pressen des ausgeschiedenen Niederschlags und Trocknen desselben bei mässiger Wärme. Das Jodoformin bildet ein feines, weisses, fast geruchloses, in Alkohol, Aether und Chloroform fast unlösliches Pulver, welches sich am Licht gelb färbt. Beim Zusammenbringen mit Säuren oder Alkalien, ja sogar schon beim Schütteln mit Wasser, wird es unter Abspaltung von Jodoform zersetzt. Das Jodoformin schmilzt bei 178° C.

Jod-Jodoformin bildet ein hellbraunes, gegen 200° C. schmelzendes Pulver von nicht näher bekannter Zusammensetzung. Von Salzsäure wird es unter Abspaltung von Jod und Jodoform zersetzt. Jodoformin-Quecksilber ist ein farbloses, oder schwach gelbliches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Durch Salzsäure wird es zersetzt. Ueber die Bereitung und die Zusammensetzung dieses Präparats ist bisher nichts bekannt.

Jodoformal kommt als Jodoformersatz in gelben Nadeln oder als gelbes, geruchloses, bei 128° C. schmelzendes Pulver im Handel vor. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol. Beim Schütteln mit Salzsäure wird es unter Abgabe von Jodoform zersetzt. Zusammensetzung und Bereitungsweise sind bisher unbekannt.

Zu Seite 331. Thioessigsäure. Eine 30procentige Lösung von thioessigsaurem Ammonium: $CH^3—CO . SNH^4$, ist von Schiff als Ersatz des Schwefelwasserstoffs empfohlen; gelbliche, nach Schwefelammonium riechende Flüssigkeit.

Zu Seite 471. Milchsäure: $C^3H^6O^3$. Die Gährungsmilchsäure lässt sich durch wiederholte Rectification bei 12 mm Druck im reinen Zustand erhalten. Sie bildet eine sehr hygroskopische, bei 18° C. schmelzende Krystallmasse; sie siedet unter 12 mm Druck bei 119 bis 120° C.

Silberlactat (s. S. 482) wird als „Actol" als Antisepticum empfohlen. Den gleichen Zwecken soll das Silbercitrat (s. S. 550) unter der Bezeichnung „Itrol" dienen. Letzteres löst sich in Wasser nur 1 : 3800.

Zu Seite 571. Melinit besteht aus einem Gemisch von Sprenggelatine und Pikraten. Roburit ist ein Sprengmittel, welches sich aus Ammoniumnitrat, Dinitro-

benzol und Chlornitrobenzol zusammensetzt. Romit ist ein aus Ammoniumnitrat, Ammoniumcarbonat, Naphtalin und Paraffin bestehendes Sprengmittel. Bellit und Sekurit sind Sprengmittel, die Ammoniumnitat und aromatische Nitroverbindungen enthalten. Der Favier'sche Sprengstoff: Ammonit, besteht aus 91,5 Thln. Ammoniumnitrat und 8,5 Thln. Nitronaphtalin.

Die Ermittlung der Säure- und Aetherzahl im Bienenwachs lässt sich nach R. Henriques besser in folgender Weise ausführen: 3 bis 4 g wasserfreien und nöthigenfalls filtrirten Wachses werden heiss in 25 ccm Ligroïn in einem Erlenmeyer'schen Kolben gelöst, diese Lösung sofort heiss mit alkoholischer Natronlauge von bekanntem Gehalt (etwa 4 Proc.), unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, titrirt und hieraus die Säurezahl (mg KOH für 1 g des angewendeten Wachses) berechnet. Hierauf setzt man der nochmals erhitzten Mischung 25 ccm derselben alkoholischen Natronlauge zu, lässt 24 Stunden, gut bedeckt, kalt stehen und titrirt dann den Ueberschuss an Natronlauge, nöthigenfalls nach vorherigem gelinden Erwärmen der breiartigen Masse, mit $\frac{1}{2}$-Normal-Salzsäure zurück. Aus der Menge des hierbei noch gebundenen Natronhydrats wird dann die Aetherzahl [mg KOH für 1 g des angewendeten Wachses; 40 mg NaOH = 56 mg KOH] berechnet. Zu Seite 591.

Die Ermittlung der Verseifungszahl kann nach R. Henriques zweckmässig auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 1 bis 2 g des wasserfreien, filtrirten Fetts in 25 ccm Petroleumäther löst, der Lösung 25 ccm titrirter alkoholischer Natronlauge (von etwa 4 Proc.) zufügt und die Mischung 12 bis 24 Stunden, gut bedeckt, kalt stehen lässt. Der Ueberschuss an Natronlauge ist schliesslich mit $\frac{1}{2}$-Normal-Salzsäure, nöthigenfalls nach gelindem Erwärmen und Zusatz von etwas Alkohol, zurückzutitriren. Zu Seite 601.

Leinöl zeigt bei 20° C. im Pulfrich'schen Refractometer eine Refraction von 80,5 bis 82,2, reiner Leinölfirniss von 80,5 bis 84,2; Colophonium, Mineralöl und Harzöl erhöhen, Rüböl und Baumwollensamenöl erniedrigen die Refraction. Reiner Leinölfirniss ist schwach linksdrehend, Harz oder Harzöl enthaltender Firniss ist rechtsdrehend. Die Hübl'sche Jodzahl beträgt für reinen Leinölfirniss 160 bis 180, die Verseifungszahl 180 bis 190. Zur Trennung der Mineralfarben vom Firniss in Oelfarben verdünnt man dieselben mit der zehnfachen Menge Petroleumäther und unterwirft die Mischung in einem geschlossenen Reagensglas dem Ausschleudern in der Centrifuge (R. Hefelmann). Zu Seite 633.

Das Wollfett, *Adeps lanae*, enthält ausser den Aethern des Cholesterins und Isocholesterins noch kleine Mengen von Aethern des Cerylalkohols: $C^{27}H^{55}.OH$ (siehe S. 245), sowie der Alkohole $C^{10}H^{19}.OH$, $C^{11}H^{21}.OH$ und $C^{12}H^{23}.OH$. Die Alkohole $C^{10}H^{19}.OH$ und $C^{12}H^{23}.OH$ bilden weisse, in Aether unlösliche, krystallinische Pulver, welche bei 105 bis 109, bez. 102 bis 104° C. schmelzen. Der Alkohol $C^{11}H^{21}.OH$ bildet kleine, weisse, in Aether lösliche Nadeln, die bei 82 bis 87° C. schmelzen. Zu Seite 640.

Senföl. Die Bestimmung des Senföls kann zweckmässig derartig modificirt werden, dass man dem in Ammoniak aufgefangenen Destillat 10 ccm $\frac{1}{10}$-Normal-Silberlösung zufügt, die Mischung mit Wasser zu 100 ccm auffüllt und dieselbe, nach dem vollständigen Absetzen, durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss filtrirt. In 50 ccm dieses Filtrats ist alsdann der Ueberschuss an $\frac{1}{10}$-Normal-Silberlösung, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, nach Volhard (s. I. anorgan. Theil, S. 1002) durch Titration mit Rhodan- Zu Seite 727.

lösung zu ermitteln. Die Menge $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, welche durch das Senföl in Schwefelsilber verwandelt ist, ergiebt sich hierauf aus der Differenz, woraus sich dann die Menge des Ag^2S leicht berechnen lässt (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung = 0,0124 g Ag^2S).

Zu Seite 744. Das Alloxantin: $C^8H^4N^4O^7$, enthält nur 2 Mol. H^2O. Erwärmt man davon 1 bis 2 mg mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht gelinde bis zur Verdunstung der Säure und nimmt alsdann den Rückstand mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit und wenig Wasser auf, so entsteht eine prachtvoll purpurfarbige Lösung. Das Alloxantin ist von Ritthausen als Spaltungsproduct des Convicins (s. S. 1349) beobachtet. Dem Convicin aus Wicken kommt die Formel $C^{10}H^{15}N^3O^7 + H^2O$, dem aus Saubohnen die Formel $C^{10}H^{15}N^3O^8 + H^2O$ zu. Das Convicin und das Vicin (s. S. 1348) scheinen glycosidischen Charakter zu besitzen.

Zu Seite 775. Als Lignosulfit kommt die bei der Darstellung der Sulfitcellulose abfallende, schweflige Säure enthaltende Flüssigkeit für arzneiliche Zwecke in den Handel. Dieses Liquidum soll die in den Nadelhölzern vorhandenen Harze, ätherischen Oele etc., sowie Verbindungen, welche durch die Einwirkung der schwefligen Säure entstehen, enthalten.

Zu Seite 839. Idose: $C^6H^{12}O^6$, ist in zwei Modificationen: + und — Idose, die beide nicht gährungsfähig sind, bekannt. Dieselben entstehen als syrupartige Massen bei der Reduction der entsprechenden Idonsäuren, bezüglich deren Anhydride mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Die Osazone der Idosen sind von denen der Gulosen (s. S. 839) nicht zu unterscheiden. Die Links-Idonsäure: $C^5H^6(OH)^5CO.OH$, entsteht neben Links-Gulonsäure (s. S. 489) bei der Einwirkung von concentrirter Blausäure und Salzsäure auf Xylose, die Rechts-Idonsäure: $C^5H^6(OH)^5CO.OH$, beim Erhitzen von Rechts-Gulonsäure mit Pyridin und Wasser auf 140° C. Bei weiterer Reduction mit Natriumamalgam gehen — und + Idose in — und + Idit: $C^6H^8(OH)^6$, die beide syrupartig sind, über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen — und + Idozuckersäuren: $C^4H^4(OH)^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Zu Seite 844. Honig. Wie S. 844 angegeben ist, sind rechtsdrehende Honigsorten (Tannenhonig, Blattlaus- und anderer rechtsdrehender Naturhonig) als nicht normal vom arzneilichen Gebrauch auszuschliessen. Zur Unterscheidung dieser Honige von stärkezuckerhaltigem empfehlen J. König und W. Karsch das folgende Verfahren: 40 g Honig werden in einem Maasscylinder auf 40 ccm mit Wasser aufgefüllt und von dieser homogenen Lösung 20 ccm in einen 250 ccm-Kolben gebracht. Hierzu fügt man unter langsamem Zutröpfeln und Umschwenken absoluten Alkohol bis zur Marke und lässt die Mischung zwei bis drei Tage unter zeitweiligem Umschwenken stehen. 100 ccm der klaren Flüssigkeit (= 8 g Honig) werden dann im Wasserbad zur Honigconsistenz eingedampft und werde hierauf in dem Rückstande, wie S. 844 angegeben ist, das Drehungsvermögen bestimmt. Zeigt der Honig nach obiger Behandlung dann eine Linksdrehung, so lag rechtsdrehender Naturhonig vor, zeigt er dagegen noch eine Rechtsdrehung, so kann ein Zusatz von Stärkezucker oder Stärkesyrup angenommen werden.

Die Unterscheidung von Zuckerhonig (Invertzucker, der mit etwa 10 Proc. echtem Honig versetzt ist) von reinem Naturhonig ist, wenn man absieht von dem sehr schwachen Honiggeruch und Honiggeschmack, sowie von dem spärlichen Auftreten von Pollenkörnern (mikroskopische Prüfung des in

Wasser unlöslichen Theils, unter Benutzung eines Vergleichsobjects) mit Schwierigkeiten verknüpft.

Volemit: $C^7H^9(OH)^7$, ist ein siebenatomiger Alkohol. Er schmilzt bei 149 bis 151° C. Zu Seite 869.

Phenacetin. Dem Phenacetin stehen in der Art der Darstellung und in der Wirkungsweise die nachstehenden, arzneilich empfohlenen Präparate nahe: Zu Seite 921.

Apolysin: $C^6H^4\begin{cases}O.C^2H^5\\NH(C^6H^7O^6)\end{cases}$, Phenetidincitronensäure, durch Einwirkung von 1 Mol. Citronensäure auf 1 Mol. Phenetidin dargestellt, bildet ein weissgelbes Pulver von säuerlichem Geschmack, welches sich in 55 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol löst.

Citrophen: $C^3H^4(OH)(CO)^3\left[C^6H^4{}^{O.C^2H^5}_{NH}\right]^3$, durch Einwirkung von 1 Mol. Citronensäure auf 3 Mol. Phenetidin darstellbar, ist ein weisses, krystallinisches, bei 181° C. schmelzendes Pulver, welches angenehm nach Citronensäure schmeckt. Es löst sich in etwa 250 Thln. kalten Wassers.

Amygdophenin: $C^6H^4\begin{cases}O-CO.OC^2H^5\\NH.C^8H^7O^2\end{cases}$, ist anzusehen als Paraamidophenol: $C^6H^4\begin{cases}OH\\NH^2\end{cases}$, in dem ein Wasserstoffatom der NH^2-Gruppe durch das Radical der Mandelsäure (s. S. 1006) und 1 Atom Wasserstoff der OH-Gruppe durch den Aethylcarbonatrest: $-CO.OC^2H^5$, ersetzt ist. Voluminöses, grauweisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Pyrantin: $C^2H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>N.C^6H^4.OC^2H^5$. 179 Thle. Phenacetin werden mit 118 Thln. Bernsteinsäure langsam auf 245° C. erhitzt, das Product wird auf dieser Temperatur erhalten, bis keine Essigsäure mehr entweicht und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, bei 155° C. schmelzende Nadeln, die sich bei 17° C. in 1317 Thln., bei 100° C. in 83,6 Thln. Wasser lösen.

Das lösliche Pyrantin ist das Natriumsalz der Phenetidinbernsteinsäure: $C^2H^4\begin{cases}CO.ONa\\CO.NH.C^6H^4.OC^2H^5\end{cases}$. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen des Pyrantins mit Natronlauge. Es bildet kleine, weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Zur Kennzeichnung des Eigelbs in Nudeln etc. empfiehlt E. Spaeth die Ermittlung der Hübl'schen Jodzahl in dem durch Aether extrahirten Fett. Die Jodzahl des Eidotterfetts beträgt 68,3 bis 69,1, die des Weizenmehlfetts 97,9 bis 101,5. Eine Jodzahl von über 98 würde somit die gänzliche Abwesenheit von Eigelb in der betreffenden Backwaare beweisen. Zu Seite 928.

Dijodsalicylsäure-Methyläther: $C^6H^2J^2\begin{cases}OH\\CO.OCH^3\end{cases}$, wird unter der Bezeichnung Sanoform als Jodoformersatz arzneilich empfohlen. Diese Verbindung, welche bei der Einwirkung von Jod auf Salicylsäuremethyläther entsteht, bildet weisse, geruch- und geschmacklose, bei 110° C. schmelzende, lichtbeständige Nadeln, die sich sehr leicht in Aether, sowie in etwa 10 Thln. kochenden Alkohols lösen. Zu Seite 1001.

Gallussäure-Methyläther: $C^6H^2(OH)^3CO.OCH^3$, wird als Gallicin arzneilich empfohlen. Farblose, bei 202° C. schmelzende Nadeln. Zu Seite 1013.

Tannoform: $CH^2(C^{14}H^9O^9)^2$, nennt E. Merck ein Condensationsproduct des Formaldehyds mit Gallusgerbsäure. 5 Thle. Tannin, gelöst in 15 Thln.

heissen Wassers, sollen zur Gewinnung dieses Präparats mit 3 Thln. Formaldehydlösung von 30 Proc. und so viel concentrirter Salzsäure (12 bis 15 Thln.) versetzt werden, als noch ein Niederschlag entsteht; letzterer wird nach dem Auswaschen mit Wasser bei mässiger Wärme getrocknet. Leichtes, röthlichweisses, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Ammoniak- und Sodalösung lösliches Pulver, welches sich gegen 230° C. zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner, beim Erwärmen in Grün und Blau übergehender Farbe.

Als Bismal wird die Wismuthverbindung der Methylendigallussäure bezeichnet, welche als graublaues Pulver bei der Digestion derselben mit frisch gefälltem Wismuthhydroxyd resultirt.

Die Methylendigallussäure: $CH^2[C^6H(OH)^3CO.OH]^2$, scheidet sich als ein weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver ab, wenn Gallussäure (2 Mol.) und Formaldehyd (1 Mol.) mit der 15fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 5) auf dem Wasserbad erwärmt werden.

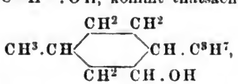
Zu Seite 1048. β-Naphtolwismuth wird als „Orphol“ bezeichnet.

Zu Seite 1075. Tetrajodphenolphtaleïn: $C^{20}H^{10}J^4O^4$, Nosophen, schmilzt bei 255° C. unter Abgabe von Jod. Das Natriumsalz desselben: $C^{20}H^8Na^2J^4O^4$, Antinosin, bildet ein blaues, in Wasser lösliches Pulver; das Wismuthsalz des Nosophens, Eudoxin genannt, ist ein röthlichbraunes, geruch- und geschmackloses, unlösliches Pulver.

Zu Seite 1097. Terpinhydrat lässt sich quantitativ aus festem Terpineol (s. S. 1098) regeneriren, wenn man es, gelöst in wenig Benzol, fünf Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit der 100fachen Menge Schwefelsäure von 5 Proc. schüttelt. Bei flüssigem Terpineol findet diese Umwandlung erst nach 8 bis 10 Tagen statt. Auch Linalool (s. S. 1141) geht bei tagelangem Schütteln mit der 20fachen Menge Schwefelsäure von 5 Proc. in Terpinhydrat über. Geraniol (siehe S. 1140) verhält sich ähnlich, reagirt jedoch weniger glatt.

Zu Seite 1128. Das Methyl-Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$ oder $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CH{=}C(CH^3)^2$, Methylheptenon, scheint in verschiedenen ätherischen Oelen, z. B. im Lemongrasöl und Linaloëöl, fertig gebildet vorzukommen. Bei der Oxydation mit $K^2Mn^2O^8$ in essigsaurer Lösung und darauffolgender Oxydation mit CrO^3 und Schwefelsäure liefert es Aceton und Lävulinsäure (siehe S. 851). Geraniol (siehe S. 1140) und Linalool (siehe S. 1141) liefern unter den gleichen Bedingungen dieselben Oxydationsproducte.

Zu Seite 1131. Dem Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, kommt thatsächlich die Formel:



zu, dasselbe ist daher als Hexahydrothymol anzusehen. Durch Abbau lässt sich aus Menthol dasselbe Meta-Chlorcymol: $C^6H^3Cl\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$, gewinnen, wie durch Einwirkung von PCl^5 auf Thymol.

Zu Seite 1140. Das Palmarosaöl, das ätherische Oel von *Andropogon Schoenanthus*, besitzt im reinen Zustand ein specifisches Gewicht von 0,888 bis 0,896 und löst sich 1 : 3 in Alkohol von 70 Vol.-Proc. Dasselbe enthält ausser dem

Hauptbestandtheil, dem Geraniol (siehe S. 1140), 12 bis 20 Proc. Geraniolӓther der Essigsäure und normalen Capronsäure, und zwar letztere etwa zu gleichen Theilen, sowie etwa 1 Proc. Dipenten: $C^{10}H^{16}$.

Sassafrasblätteröl (Ausbeute 0,028 Proc. der frischen Blätter) enthält kein Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$. Es bildet ein hellgelbes, etwas citronenartig riechendes Liquidum von 0,872 specif. Gewicht bei 15° C. Rechtsdrehend. Dasselbe enthält beträchtliche Mengen von Citral (s. S. 1101), Linalool (s. S. 1141) und dessen Essigsäure- und Baldriansäureäther, wahrscheinlich auch Geraniol (s. S. 1140), etwas Pinen, Phellandren, Sesquiterpen und eines bei 58° C. schmelzenden Paraffins. Zu Seite 1142.

Das Sassafrasrindenöl, zu 7,4 Proc. in trockner Wurzelrinde enthalten, zeigt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,075. Dasselbe enthält etwa 80 Proc. Safrol, 10 Proc. Pinen und Phellandren, 6,8 Proc. Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, 0,5 Proc. Eugenol (s. S. 1124), etwas Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, etc.

Copaivabalsam. Zum Nachweis von Gurjunbalsam empfiehlt Hirschsohn folgendes Verfahren: 1 ccm Copaivabalsam werde mit 3 ccm Alkohol von 95 Proc. und 1 g Zinnchlorür zum Kochen erhitzt; bei Gegenwart von Gurjunbalsam tritt alsdann zunächst eine intensiv rothe und später eine blaue Färbung auf. Zu Seite 1165.

Das Palmendrachenblut von Sumatra enthält nach K. Dieterich 2,5 Proc. eines weissen Harzes, Dracoalban: $C^{20}H^{40}O^4$, 13,6 Proc. eines gelben Harzes, Dracoresen: $C^{26}H^{44}O^2$, 56,9 Proc. eines rothen Harzes, 18,4 Proc. pflanzliche Rückstände, 8,3 Proc. Aschenbestandtheile, sowie geringe Mengen eines in Aether unlöslichen Harzes und von Phlobaphenen. Das rothe Harz besteht aus einem Gemisch von Benzoësäuredracoresitannoläther: $C^6H^5 . COO . C^8H^9O$, und Benzoylessigsäuredracoresitannoläther: $C^6H^5 . CO . CH^2 . COO . C^8H^9O$. Zu Seite 1177.

Nach A. Balzer enthält das Sandaracharz 85 Proc. Sandaracolsäure: $C^{43}H^{61}O^3(OH)(O . CH^3)CO . OH$, und 10 Proc. Callitrolsäure: $C^{65}H^{84}O^6$, neben kleinen Mengen ätherischen Oels und eines Bitterstoffs. Zur Trennung dieser beiden Harzsäuren versetzt man eine Lösung des Sandaracharzes in Kalilauge von 1 Proc. mit so viel festem Kalihydrat, als sich noch das Kaliumsalz der Sandaracolsäure ausscheidet. Aus letzterem wird die Säure selbst durch Salzsäure abgeschieden. Die Sandaracolsäure bildet ein weisses, krystallinisches, bei 140° C. schmelzendes Pulver, welches in Alkohol, Aether und verdünnter Kalilauge leicht löslich ist. Die Callitrolsäure wird aus dem Filtrat des sandaracolsauren Kaliums durch Salzsäure abgeschieden. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 248° C. schmelzenden Prismen. Zu Seite 1178.

Chinosol soll das Kaliumsalz der Ortho-Oxychinolinschwefelsäure: $C^9H^6N . OSO^3K + H^2O$, sein. Das als Antisepticum empfohlene Chinosol zeigt eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Diaphterin (s. S. 1244). Dasselbe ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches sich sehr leicht in Wasser, nicht dagegen in Alkohol und in Aether löst. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Zu Seite 1244.

Als Eucain wird das Hydrochlorid einer dem Cocain in dem Verhalten und in der Wirkung ähnlichen Base bezeichnet, welche Benzoylmethyl-Tetramethyl-γ-Oxypiperidincarbonsäure-Methyläther: $C^5H^4N . CH^3(C^6H^5 . CO)(CH^3)^4(OH)CO . OCH^3$, sein soll. Das Eucain, über dessen Herstellung bisher nichts Zu Seite 1362.

Näheres bekannt ist, bildet farblose, in Wasser etwa 1 : 10 lösliche, nadelförmige Krystalle. Die freie Base ist in Wasser unlöslich, die wässerige Lösung (1:500) wird daher durch wenig Ammoniak sofort milchig getrübt.

Zu Seite 1394. Isonarcotin: $C^{22}H^{23}NO^7$, resultirt bei 12 stündiger Einwirkung von 73 procentiger Schwefelsäure auf ein Gemisch äquivalenter Mengen von Opiansäure und Hydrocotarnin bei gewöhnlicher Temperatur. Weisse, bei 194° C. schmelzende Nadeln, die in alkoholischer Lösung alkalisch reagiren. Das Isonarcotin ist unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Aether, leicht löslich in siedendem Benzol. Reine Schwefelsäure löst es mit carminrother Farbe.

Zu Seite 1454. Ein mit dem Theobromin und dem Theophyllin (siehe S. 1456) isomeres Dimethylxanthin, Pseudotheobromin, entsteht beim Erhitzen von Xanthinsilber mit Jodmethyl. Das Pseudotheobromin ist dem Theobromin sehr ähnlich, löst sich jedoch leichter in Wasser. Sein Hydrochlorid ist wasserfrei und wird bei 100° C. nicht zersetzt.

Theobrominsalicylat: $C^7H^8N^4O^2$, $C^7H^6O^3$, resultirt in farblosen, gegen Wasser ziemlich beständigen Nadeln, wenn Theobromin mit Salicylsäure in äquivalenten Mengen mit Wasser gekocht und die erzielte Lösung dann der Krystallisation überlassen wird.

Zu Seite 1479. Dem Protamin (Salmin), welches den Spermatozoën des Lachses durch verdünnte Säuren entzogen wird, kommt die Formel $C^{16}H^{31}N^9O^3$ zu. Dem Protamin ähnlich ist das aus den Hoden des Störs isolirbare, in Blättchen krystallisirende Sturin: $(C^6H^{11}N^3O)^n$. Beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Arginin (s. S. 739) und Histidin: $C^{12}H^{20}N^6O^4$, zersetzt. Das Hydrochlorid des letzteren bildet farblose, rhombische Krystalle.

Zu Seite 1493. Aloïnformal: $CH^2{=}C^{17}H^{16}O^7$, wird nach E. Merck durch Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Aloïn in 2 Thln. Wasser mit 1 Thl. Formaldehydlösung von 40 Proc. und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure erhalten. Gelbes, amorphes, sehr voluminöses, geschmackloses Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol fast unlöslich ist.

Zu Seite 1500. Digitoxin. Nach H. Kiliani giebt es nur ein Digitoxin; das α-Digitoxin (s. S. 1500) der Digitalissamen ist identisch mit dem β-Digitoxin (siehe S. 1501) der Digitalisblätter.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

D.

E.

G.

H.

L.

M.

N.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigungen.

Seite 3, Zeile 15 von unten lies Ausnahme statt Annahme.
Seite 59, Zeile 16 von oben lies pseudomere statt speudomere.
Seite 80, Zeile 6 von unten lies C^3H^6 statt C^3H^5.
Seite 115, Zeile 1, 2 und 4 von unten lies Thionilsäure statt Thinolinsäure.
Seite 162, Zeile 1 von oben lies α-Trichloräthan statt α-Trichlormethan.
Seite 175, Zeile 5 von oben lies $\frac{CH^3}{CH^3}>C{=}CH^2$ statt $\frac{CH^3}{CH^3}>CH{=}CH^2$.
Seite 179, Zeile 17 von oben lies $CH^3 . OH$ statt $CH^3 . CH$.
Seite 239, Zeile 31 von oben lies 83° C. statt 38° C.
Seite 251, Zeile 1 von unten lies $CH^3{-}C(OH)^3$ statt $CH^3{-}CH(OH)^3$.
Seite 261, Zeile 3 von unten lies $C^5H^{10}O^5$ statt $C^6H^{10}O^5$.
Seite 347, Zeile 7 von unten lies $C^2H^3KO^2$ statt $C^3H^3KO^2$.
Seite 364, Zeile 29 von oben lies anorganischen statt organischen.
Seite 366, Zeile 8 von oben lies $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(O.C^2H^3O)^4\end{cases}$ statt $Fe^2\begin{cases}(OH)^2\\(H\quad C^2H^3O)^4\end{cases}$
Seite 535, Zeile 5 von unten lies Citromyces statt Cytromycetes.
Seite 539, Zeile 14 von oben lies Mesaconsäure statt Metaconsäure.
Seite 564, Zeile 9 von unten lies $CH^3 . NO^2$ statt $CH^2 . NO^2$.
Seite 619, Zeile 22 von unten lies 0,903 — 0,907 (Wasser von 100° = 1) statt (Wasser von 15° = 1).
Seite 784, Zeile 12 von oben lies 1000 Thln. statt 100 Thln.
Seite 817, Zeile 1 von unten lies faciens statt facicens.
Seite 820, Zeile 20 von oben lies S. 488 statt S. 448.
Seite 869, Zeile 20 von unten lies $C^{12}H^{22}O^{11}$ statt $C^{12}H^{27}O^{11}$.
Seite 876, Zeile 9 von oben lies $C^6H^5 . CH^3$ statt $C^5H^6 . CH^3$.
Seite 903, Zeile 22 von oben lies Phenylhydrazonen statt Aldoximen und Ketoximen.
Seite 921, Zeile 17 von unten lies Para-Phenetidin statt Para-Phenitidin.
Seite 950, Zeile 8 von oben lies Acetophenon statt Acetphenon.
Seite 989, Zeile 13 von oben lies $2H^2O$ statt H^2O.
Seite 1019, Zeile 5 und 6 von oben lies Tannigen statt Tanningen.
Seite 1226, Zeile 24 von oben lies $C^7H^{13}NO^2$ statt $C^{17}H^{13}NO^2$.
Seite 1241, Zeile 18 von oben lies $C^9H^6N{-}CO.OH$ statt $C^7H^6N{-}CO.OH$.
Seite 1265, Zeile 24 von oben lies inactive statt active.
Seite 1508, Zeile 12 von unten lies Oxyleucotin statt Oxylencotin.
Seite 1534, Zeile 15 von oben lies Otobit statt Otabit.